

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| (19)【発行国】                          | (19) [Publication Office]  |
| 日本国特許庁(JP)                         | Japan Patent Office (JP)   |
| (12)【公報種別】                         | (12) [Kind of Document]  |
| 公開特許公報(A)                          | Unexamined Patent Publication (A)  |
| (11)【公開番号】                         | (11) [Publication Number of Unexamined Application]  |
| 特開2002-23301(P2002-23301A)         | Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 23301 (P2002 - 23301A )   |
| (43)【公開日】                          | (43) [Publication Date of Unexamined Application]  |
| 平成14年1月23日(2002. 1. 23)            | Heisei 14 year January 23 days (2002.1 . 23)   |
| (43)【公開日】                          | (43) [Publication Date of Unexamined Application]  |
| 平成14年1月23日(2002. 1. 23)            | Heisei 14 year January 23 days (2002.1 . 23)   |
| (54)【発明の名称】                        | (54) [Title of Invention]  |
| 感光性乳剤、熱現像感光材料、それを用いる画像記録方法及び画像形成方法 | OF USING PHOTOSENSITIVE EMULSION,<br>PHOTOTHERMOGRAPHIC MATERIAL, THAT<br>IMAGE RECORDING METHOD AND IMAGE<br>FORMATION METHOD |
| (51)【国際特許分類第7版】                    | (51) [International Patent Classification, 7th Edition]  |
| G03C 1/498                         | G03C 1/4 98  |
| 501                                | 501  |
| 502                                | 502  |
| 503                                | 503  |
| 504                                | 504  |
| 1/74 351                           | 1/74351  |
| 1/76 351                           | 1/76351  |
| 5/08 351                           | 5/08351  |
| 【FI】                               | [FI]   |
| G03C 1/498                         | G03C 1/4 98  |
| 501                                | 501  |
| 502                                | 502  |
| 503                                | 503  |
| 504                                | 504  |
| 1/74 351                           | 1/74351  |
| 1/76 351                           | 1/76351  |
| 5/08 351                           | 5/08351  |
| 【請求項の数】                            | [Number of Claims]   |
| 15                                 | 15   |

|   |  |
|---|--|
| 【出願形態】  | [Form of Application]  |
| OL  | OL   |
| 【全頁数】   | [Number of Pages in Document]  |
| 76  | 76   |
| 【テーマコード(参考)】  | [Theme Code (For Reference)]   |
| 2H123   | 2 H123   |
| 【F ターム(参考)】   | [F Term (For Reference)]   |
| 2H123 AB00 AB01 AB03 AB23 BA00 BA49<br>BB00 BB24 BB28 BB31 BB35 BC00 BC10<br>CA00 CA05 CA22 CB00 CB03 | 2 H123 AB00 AB01 AB03 AB23 BA 00 BA 49 BB00 BB24<br>BB28 BB31 BB35 BC 00 BC 10 CA00 CA05 CA22 CB00<br>CB03 |
| 【審査請求】  | [Request for Examination]  |
| 未請求   | Unrequested  |
| (21)【出願番号】  | (21) [Application Number]  |
| 特願2000-211275(P2000-211275)   | Japan Patent Application 2000 - 211275 (P2000 - 211275 )   |
| (22)【出願日】   | (22) [Application Date]  |
| 平成12年7月12日(2000. 7. 12)   | 2000 July 12 days (2000.7 . 12)  |
| (71)【出願人】   | (71) [Applicant]   |
| 【識別番号】  | [Identification Number]  |
| 000001270   | 000001270  |
| 【氏名又は名称】  | [Name]   |
| コニカ株式会社   | <b>KONICA CORPORATION (DB 69-055-2815 )</b>  |
| 【住所又は居所】  | [Address]  |
| 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号   | Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 1-26-2  |
| (72)【発明者】   | (72) [Inventor]  |
| 【氏名】  | [Name]   |
| 前田 景子   | Maeda Keiko  |
| 【住所又は居所】  | [Address]  |
| 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内   | Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica<br>Corporation (DB 69-055-2815 )                  |
| (72)【発明者】   | (72) [Inventor]  |
| 【氏名】  | [Name]   |
| 嶋 徹男  | Shima Tetsuo   |
| 【住所又は居所】  | [Address]  |
| 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内   | Inside of Tokyo Prefecture Hino City Sakura-cho 1 Konica<br>Corporation (DB 69-055-2815 )                  |
| (57)【要約】  | (57) [Abstract]  |

## 【課題】

高感度、高カバリングパワーでありながら、熱現像後における銀画像の安定性に優れた熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成方法を提供することである。

## 【解決手段】

有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び有機溶媒を含有する感光性乳剤において、該有機銀塩粒子の平均厚さが  $0.005\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$  であり、かつ平均粒径が  $0.05\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする感光性乳剤。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び有機溶媒を含有する感光性乳剤において、該有機銀塩粒子の平均厚さが  $0.005\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$  であり、かつ平均粒径が  $0.05\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする感光性乳剤。

## 【請求項 2】

平均厚さが  $0.005\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$  であり、かつ平均粒径が  $0.05\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$  である有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び該有機銀塩の銀イオンを銀に還元し得る還元剤を含有する感光性層を有し、かつ感光性層中の総銀量が  $1.7\text{g/m}^2$  以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【請求項 3】

紫外光または可視光に露光することで、銀を酸化し得る反応活性種を発生する、または還元剤を不活性化し有機銀塩の銀イオンを銀に還元できないようにすることができる反応活性種を発生する化合物を少なくとも 2 種含有することを特徴とする請求項 2 に記載の熱現像感光材料。

## 【請求項 4】

感光性ハロゲン化銀粒子がカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施されたことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の熱現像感光材料。

## 【請求項 5】

カルコゲン原子を含有する有機増感剤がハロゲン化銀粒子へ吸着可能な基とカルコゲン原子部

## 【Problems to be Solved by the Invention】

With high sensitivity, high covering power, it is to offer photothermographic material, image recording method and image formation method of being superior in stability of silver image in after thermal developing.

## 【Means to Solve the Problems】

average thickness of said organic silver salt particle with  $0.005\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$ , at same time average particle diameter is  $0.05\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$  in photosensitive emulsion which contains organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle and organic solvent, and photosensitive emulsion, which densely is made feature

## 【Claim(s)】

## 【Claim 1】

average thickness of said organic silver salt particle with  $0.005\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$ , at same time average particle diameter is  $0.05\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$  in photosensitive emulsion which contains organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle and organic solvent, and photosensitive emulsion, which densely is made feature

## 【Claim 2】

average thickness with  $0.005\text{--}0.05\text{ }\mu\text{m}$ , has photosensitive layer which contains the reductant which can reduce silver ion of organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle and said organic silver salt where at same time average particle diameter is  $0.05\text{--}0.5\text{ }\mu\text{m}$  in silver, at the same time entire silver amount in photosensitive layer is  $1.7\text{ g/m}^2$  or less and the photothermographic material, which densely is made feature

## 【Claim 3】

By fact that it exposes to ultraviolet light or visible light, silver the reactivity kind which oxidation it can do is generated, or reductant the inactivation is done and in order not to be able to reduce silver ion of the organic silver salt in silver, compound which generates reactivity kind which it is possible at least 2 kinds is contained photothermographic material, which is stated in the Claim 2 which densely is made feature

## 【Claim 4】

photothermographic material, which is stated in Claim 2 or 3 which administered chalcogen sensitization making use of organic sensitizer where photosensitive silver halide particle contains chalcogen atom and densely makes feature

## 【Claim 5】

organic sensitizer which contains chalcogen atom adhereable is compound which possesses basis and chalcogen atom site to

位を有する化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】

有機増感剤のカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結合している構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】

有機銀塩が少なくとも 2 種類の有機酸の銀塩の混合物であることを特徴とする請求項 2~6 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】

反応活性種がハロゲン原子または複数の原子からなる有機フリーラジカルであることを特徴とする請求項 3~7 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】

ハロゲン原子以外の反応活性種を発生する化合物が炭素環式または複素環式の芳香族基を有することを特徴とする請求項 3~8 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 10】

平均厚さが 0.005~0.05  $\mu\text{m}$  であり、かつ平均粒径が 0.05~0.5  $\mu\text{m}$  である有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、有機溶媒を含有する感光性乳剤及び該有機銀塩の銀イオンを銀に還元し得る還元剤、及び省銀化剤(銀被覆力向上剤)を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 11】

省銀化剤(銀被覆力向上剤)を含有することを特徴とする請求項 2~9 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【請求項 12】

請求項 2~11 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料に、該熱現像感光材料と走査レーザ光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザ露光装置を用いて露光することを特徴とする画像記録方法。

【請求項 13】

silver halide particle and photothermographic material, which is stated in Claim 4 which densely is made feature

[Claim 6]

It is a compound which possesses structure which chalcogen atom of organic sensitizer has connected with carbon atom or phosphorus atom and double bond and photothermographic material, which is stated in Claim 4 or 5 which densely is made feature

[Claim 7]

organic silver salt is mixture of silver salt of organic acid of at least 2 kinds and the photothermographic material, which is stated in any one claim of Claim 2~6 which densely is made feature

[Claim 8]

It is a organic free radical where reactivity kind consists of atom of halogen atom or plural and photothermographic material, which is stated in any one claim of Claim 3~7 which densely is made feature

[Claim 9]

photothermographic material, which is stated in any one claim of Claim 3~8 where compound which generates reactivity kind other than halogen atom has aromatic group of the carbocyclic or heterocyclic and densely makes feature

[Claim 10]

average thickness with 0.005 - 0.05; $\mu\text{m}$  , contains reductant, and the economical silver conversion agent (silver covering power improver) which can reduce silver ion of the photosensitive emulsion and said organic silver salt which contain organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle, organic solvent where at same time the average particle diameter is 0.05 - 0.5; $\mu\text{m}$  in silver photothermographic material, which densely is made feature

[Claim 11]

Economical silver conversion agent (silver covering power improver) is contained photothermographic material, which is stated in any one claim of Claim 2~9 which densely is made feature

[Claim 12]

In photothermographic material which is stated in any one claim of Claim 2~11, angle which said photothermographic material and scan laser light form substantially becomes vertical and it exposes making use of laser exposure device where is not densely the image recording method densely of making feature.

[Claim 13]

請求項2~11のいずれか1項に記載の熱現像感光材料に画像を記録する際、走査レーザ光が縦マルチである走査レーザ露光装置を用いて露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

#### 【請求項14】

請求項2~11のいずれか1項に記載の熱現像感光材料が有機溶媒を熱現像感光材料 1m<sup>2</sup>当たり 5~1000mg 含有している状態において熱現像することを特徴とする画像形成方法。

#### 【請求項15】

請求項2~11のいずれか1項に記載の熱現像感光材料が保護層を有し、保護層を有する面と加熱されたドラムを接触させることにより熱現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性乳剤、熱現像感光材料、それを用いる画像記録方法及び画像形成方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

##### 【0003】

そこで、レーザ・イメージャーやレーザ・イメージセッターにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。

##### 【0004】

かかる技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号、及びD.モーガン(Morgan)による「ドライシルバー写真材料(Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991)等に記載されているように、支持体上有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還

When recording image to photothermographic material which is stated in any one claim of Claim 2~11, image recording method of exposing making use of scan laser exposure device where scan laser light is vertical multi and densely making feature.

##### 【Claim 14】

image formation method thermal developing of doing photothermographic material which is stated in the any one claim of Claim 2~11 organic solvent per photothermographic material 1m<sup>2</sup> 5 - 1000 mg in state which is contained and densely making feature.

##### 【Claim 15】

image formation method of doing thermal developing drum which surface where photothermographic material which is stated in any one claim of Claim 2~11 has protective layer, possesses protective layer is heated by contacting and densely making feature.

##### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

##### 【Technological Field of Invention】

this invention regards image recording method and image formation method of using photosensitive emulsion, photothermographic material, that.

##### 【0002】

##### 【Prior Art】

Until recently, with field of medicine and photoengraving, waste solution which accompanies wet treatment of imaging material, has become problem on the workability, recently, reduced amount of process waste liquid is strongly desired even from viewpoint of environmental protection, space-saving.

##### 【0003】

Then, effective exposure being possible with laser \* imager and laser \* image setter, the technology regarding photothermographic material of photograph technology application which vivid black image formation it is possible with high contrast is needed.

##### 【0004】

As this technology, as for example U.S. Patent 3,152,904 number, same 3,487,075, and with D. Morgan (Morgan) stated in "dry silver photographic material (Dry Silver Photographic Materials)" (handbook of imaging Materials, Marcel Dekker, In c. 4th 8 page, 1991) etc, photothermographic material which contains organic silver salt, photosensitive silver halide particle, and the reductant

元剤を含有する熱現像感光材料が知られている。

この熱現像感光材料では溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる。

#### 【0005】

ところでこれらの熱現像感光材料は感光層中設置された感光性ハロゲン化銀粒子を光センサーとし、有機銀塩を銀イオンの供給源とし、内蔵された還元剤によって通常 80~140°Cで熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。

そのため、ハロゲン化銀へのスムーズな銀イオン供給と光散乱による透明感の低下防止を両立させるべく、感光層内で適切に配置しやすく光散乱に悪影響の少ない有機銀粒子形状の改良に多くの努力が払われてきた。

#### 【0006】

しかしながら、上記の目的に対し、分散機等を用いて高いエネルギーで分散及び/または粉碎する等して単純に微粒化しようという試みに対しては、ハロゲン化銀粒子や有機銀塩粒子の損傷によってカブリが上昇し、感度が低下するほか、画質が劣化する等という問題が発生するため、銀量を増加させることなく高い光感度、画像濃度が得られ、かつカブリも低下させる技術が求められていた。

#### 【0007】

一方、熱現像感光材料においては、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、及び還元剤を含有するため、熱現像前の保存期間及び熱現像時にカブリが生じ易いばかりでなく、熱現像処理後の保存期間にもカブリまたは光分解銀(プリントアウト銀)が生じやすい問題がある。

特に、該感光材料では、露光後、通常、80~250°Cで熱現像するだけで定着を行わないため、未露光部に残ったハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤が併存する条件下での長期間保存において、熱や光により銀画像が変色することが問題であった。

#### 【0008】

on support is known.

Because with this photothermographic material solution system treatment chemical is not used altogether, being simpler, it can offer system which does not impair environment to user.

#### [0005]

It designates photosensitive silver halide particle where by way these photothermographic material are installed in photosensitive layer as photosensor, designates organic silver salt as source of the silver ion, with reductant which is built in usually 80 - 140 \* with forming image by fact that thermal developing it does, it does not become fixed, it is a feature densely.

Because of that, in order that decrease prevention of transparent sense both achievements is done with smooth silver ion supply and light scattering to silver halide, appropriately to be easy to arrange many effort were paid to improvement of the organic silver particle form where adverse effect is little in light scattering inside photosensitive layer.

#### [0006]

But, dispersed and/or it pulverizes with high energy vis-a-vis above-mentioned objective, making use of dispersing machine etc such as doing, fog rises with damage of silver halide particle and organic silver salt particle vis-a-vis attempt that, microparticulated it will be done in simple, because the problem where you say that besides sensitivity decreases, image quality deteriorates such as occurs, High photosensitivity、image density was acquired silver amount without increasing, technology where at same time also fog decreases was sought.

#### [0007]

On one hand, because organic silver salt、photosensitive silver halide particle、and reductant are contained regarding photothermographic material, at time of storage time and thermal developing before thermal developing the fog not only to be easy to occur, there is a problem which fog or photodecomposition silver (print out silver) is easy to occur even in storage time after thermal developing process.

Especially, with said photosensitive material, after exposing, because usually, 80 - 250\* with thermal developing it just does it does not become fixed, under the condition where silver halide、organic silver salt and reductant which remain in unexposed part coexist silver image changes color was problem densely in long term storage, with the heat or light.

#### [0008]

すなわち、感光材料中に還元剤が存在するためには有機銀塩との反応によって熱カブリが生成し易くなっていることと、現像後において、画像記録のための光とは異なる波長領域の光が照射されたときにも還元剤が銀イオンを還元するという本来の機能の他にホールトラップとして機能する等のために、ハロゲン化銀ないし有機銀塩からのプリントアウト銀がどうしても大きくなってしまうというのがその原因の一部として考えられる。

#### 【0009】

また、上記の原因の他には、当該感光材料の製造工程においてカブリの発生の原因となるカブリ核が形成されてしまうこと等が考えられる。

#### 【0010】

これらの問題を解決するための技術が特開平6-208192号、特開平8-267934号、米国特許5,714,311号及びこれらの特許文献に引用されている文献等において開示されているが、これらの開示技術はある程度の効果を有するものの、市場において要求されるレベルを満たすための技術としてはまだ充分なものではない。

#### 【0011】

また一方で、熱現像感光材料の高感度化が要望されているが、当該感光材料系では、従来公知の硫黄増感、セレン増感等の化学増感技術をそのまま応用しても殆ど有効でないことが知られている。

このような状況を踏まえて、米国特許明細書第5,891,615号に開示されているような増感技術が提案されているが、幾らかの効果はあるものの、現在の要望レベルに対しては未だ十分ではない。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のことと鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、高感度、高カバーリングパワーでありながら、熱現像後における銀画像の安定性に優れた熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成方法を提供することである。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

When light for image recording light of wavelength domain which differs wasirradiated in after thing and development which it is likelybecause reductant exists in namely, photosensitive material thermal fogging to form with reactionwith organic silver salt, even, to other than original function that the reductant reduces silver ion, because of or other it functions as the hole trap, print out silver from silver halide or organic silver salt becomes large by any means, it is thought as portion of cause.

#### 【0009】

In addition, you can think that etc fog nucleus which becomes cause of occurrence of fog in production step of this said photosensitive material is formed toother than above-mentioned cause.

#### 【0010】

It is disclosed technology in order to solve these problem in Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208192 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-267934 number, U.S. Patent 5,714, 311 number and literature etc which the quotation is done in these patent literature, but as for these disclosed technology although it possesses effect of certain extent, As technology in order to fill up level which is required in the market still they are not satisfactory ones.

#### 【0011】

In addition on one hand, increasing sensitivity of photothermographic material is demanded, but with this said photosensitive material system, applying sulfur sensitization, selenium sensitization or other chemical sensitization technology of prior public knowledge that way, almost, it is not effective, it is known densely.

On basis of this kind of condition, kind of sensitization technology which is disclosed in U.S. Patent No. 5,891,615 number is proposed, but some effect although it is, vis-a-vis present demand level is not fully yet.

#### 【0012】

##### 【Problems to be Solved by the Invention】

As for this invention considering above-mentioned especially, being something which it is possible, as for problem of this invention, with high sensitivity、high covering power, it is to offer photothermographic material、image recording method and image formation method of being superior in stability of silver image in after thermal developing.

#### 【0013】

##### 【Means to Solve the Problems】

本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

## 【0014】

1.有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び有機溶媒を含有する感光性乳剤において、該有機銀塩粒子の平均厚さが 0.005~0.05  $\mu\text{m}$  であり、かつ平均粒径が 0.05~0.5  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする感光性乳剤。

## 【0015】

2.平均厚さが 0.005~0.05  $\mu\text{m}$  であり、かつ平均粒径が 0.05~0.5  $\mu\text{m}$  である有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子及び該有機銀塩の銀イオンを銀に還元し得る還元剤を含有する感光性層を有し、かつ感光性層中の総銀量が 1.7g/ $\text{m}^2$  以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

## 【0016】

3.紫外光または可視光に露光することで、銀を酸化し得る反応活性種を発生する、または還元剤を不活性化し有機銀塩の銀イオンを銀に還元できないようにすることができる反応活性種を発生する化合物を少なくとも 2 種含有することを特徴とする前記 2 に記載の熱現像感光材料。

## 【0017】

4.感光性ハロゲン化銀粒子がカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施されたことを特徴とする前記 2 または 3 に記載の熱現像感光材料。

## 【0018】

5.カルコゲン原子を含有する有機増感剤がハロゲン化銀粒子へ吸着可能な基とカルコゲン原子部位を有する化合物であることを特徴とする前記 4 に記載の熱現像感光材料。

## 【0019】

6.有機増感剤のカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結合している構造を有する化合物であることを特徴とする前記 4 または 5 に記載の熱現像感光材料。

## 【0020】

Above-mentioned objective of this invention is achieved by means below.

## [0014]

average thickness of said organic silver salt particle with 0.005 - 0.05; $\mu\text{m}$  , at same time average particle diameter is 0.05 - 0.5; $\mu\text{m}$  in 1.organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle and photosensitive emulsion whichcontains organic solvent, and photosensitive emulsion. which densely is made feature

## [0015]

2.average thickness with 0.005 - 0.05; $\mu\text{m}$  , have photosensitive layer which contains the reductant which can reduce silver ion of organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle and said organic silver salt where atsame time average particle diameter is 0.05 - 0.5; $\mu\text{m}$  in silver, atthesame time entire silver amount in photosensitive layer is 1.7 g/ $\text{m}^2$  or less and the photothermographic material. which densely is made feature

## [0016]

By fact that it exposes to 3.ultraviolet light or visible light, silver the reactivity kind which oxidation it can do is generated, or reductant the inactivation is done and in order not to be able to reduce silver ion of the organic silver salt in silver, compound which generates reactivity kind which itis possible at least 2 kinds is contained photothermographic material. which is stated on thedescription above 2 which densely is made feature

## [0017]

photothermographic material. which is stated in aforementioned 2 or 3 whichadministered chalcogen sensitization making use of organic sensitizer where 4.photosensitive silver halide particle contain chalcogen atom and densely make feature

## [0018]

organic sensitizer which contains 5.chalcogen atom adhereable is compound whichpossesses basis and chalcogen atom site to silver halide particle and photothermographic material. which isstated on description above 4 which densely is made feature

## [0019]

It is a compound which possesses structure which chalcogen atom of 6.organic sensitizer hasconnected with carbon atom or phosphorus atom and double bond and photothermographic material. which is stated in aforementioned 4 or 5 which densely are madefeature

## [0020]

7. 有機銀塩が少なくとも 2 種類の有機酸の銀塩の混合物であることを特徴とする前記 2~6 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【0021】

8. 反応活性種がハロゲン原子または複数の原子からなる有機フリーラジカルであることを特徴とする前記 3~7 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【0022】

9. ハロゲン原子以外の反応活性種を発生する化合物が炭素環式または複素環式の芳香族基を有することを特徴とする前記 3~8 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【0023】

10. 平均厚さが 0.005~0.05  $\mu\text{m}$  であり、かつ平均粒径が 0.05~0.5  $\mu\text{m}$  である有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、有機溶媒を含有する感光性乳剤及び該有機銀塩の銀イオンを銀に還元し得る還元剤、及び省銀化剤(銀被覆力向上剤)を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0024】

11. 省銀化剤(銀被覆力向上剤)を含有することを特徴とする前記 2~9 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料。

【0025】

12. 前記 2~11 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料に、該熱現像感光材料と走査レーザ光のなす角度が実質的に垂直になることがないレーザ露光装置を用いて露光することを特徴とする画像記録方法。

【0026】

13. 前記 2~11 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料に画像を記録する際、走査レーザ光が縦マルチである走査レーザ露光装置を用いて露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【0027】

14. 前記 2~11 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料が有機溶媒を熱現像感光材料 1  $\text{m}^2$  当たり 5~1000 mg 含有している状態において熱現像することを特徴とする画像形成方法。

7. organic silver salt are mixture of silver salt of organic acid of at least 2 kinds and the description above photothermographic material, which states 2 which densely is made feature - 6 in any one claim

【0021】

It is a organic free radical where 8. reactivity kinds consist of atom of halogen atom or plural and description above photothermographic material, which states 3 which densely is made feature - 7 in any one claim

【0022】

Description above photothermographic material, which states 3 where compound which generates reactivity kind other than 9. halogen atom has aromatic group of carbocyclic or heterocyclic and densely makes feature - 8 in any one claim

【0023】

10. average thickness with 0.005 - 0.05;  $\mu\text{m}$ , contain reductant, and the economical silver conversion agent (silver covering power improver) which can reduce silver ion of the photosensitive emulsion and said organic silver salt which contain organic silver salt particle, photosensitive silver halide particle, organic solvent where at same time the average particle diameter is 0.05 - 0.5;  $\mu\text{m}$  in silver photothermographic material, which densely is made feature

【0024】

11. Economical silver conversion agent (silver covering power improver) is contained the description above photothermographic material, which states 2 which densely is made feature - 9 in any one claim

【0025】

12. Description above 2 - In photothermographic material which is stated in any one claim of 11, angle which said photothermographic material and scan laser light form substantially becomes vertical and it exposes making use of laser exposure device where is not densely image recording method densely of making feature.

【0026】

13. Description above 2 - When recording image to photothermographic material which is stated in any one claim of 11, image recording method of exposing making use of scan laser exposure device where scan laser light is vertical multi and densely making feature.

【0027】

14. Description above 2 - image formation method thermal developing of doing the photothermographic material which is stated in any one claim of 11 organic solvent per photothermographic material 1  $\text{m}^2$  5 - 1000 mg in state which

像することを特徴とする画像形成方法。

【0028】

15.前記 2~11 のいずれか 1 項に記載の熱現像感光材料が保護層を有し、保護層を有する面と加熱されたドラムを接触させることにより熱現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

【0029】

以下、本発明を詳述する。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子について説明する。

【0030】

本発明に用いられる写真乳剤は、P.Glaskides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel 社刊、1967 年)、G.F.Duffin 著 PhotographicEmulsion Chemistry(The Focal Press 刊、1966 年)、V.L.Zelikman et al 著 Making andCoating Photographic Emulsion(The Focal Press 刊、1964 年)等に記載された方法を用いて調製することができる。

即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する所謂コントロールドダブルジェット法が好ましい。

ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。

【0031】

粒子形成は通常、ハロゲン化銀種粒子(核)生成と粒子成長の 2 段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、又核(種粒子)形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。

粒子形成条件ある pAg、pH 等をコントロールして粒子形成を行うコントロールドダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールができるので好ましい。

例えば、核生成と粒子成長を分離して行う方法を行う場合には、先ず可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩をゼラチン水溶液中で均一、急速に混合

is contained and densely making feature.

【0028】

15. Description above 2 - image formation method of doing thermal developing the drum which surface where photothermographic material which is stated in any one claim of 11 has protective layer, possesses protective layer is heated by contacting anddensely making feature.

【0029】

Below, this invention is detailed.

You explain concerning photosensitive silver halide particle in this invention.

【0030】

It can manufacture photographic emulsion which is used for this invention, P. Glaskides work Chimie et Physique Photographique (Paul Montel corporation publication, 1967 years), G.F.Duffin work PhotographicEmulsion Chemistry (The Focal Press publication, 1966), making use of method whichis stated in V.L. Zelikman et al work Making and Coating Photographic Emulsions (The Focal Press publication, 1964) etc.

Namely, it is good acidic method、neutral method、ammonia method or other whichever, in addition soluble silver salt and the soluble halogen salt as formation which reacts, making use of those combination or other which of one side mixing method、simultaneous mixing method、, but while controlling molding condition even in theabove-mentioned method, generally known controlled double jet method which manufactures silver halide particle is desirable.

As halogen composition there is not especially restriction, is good withwhichever of silver chloride、silver bromochloride、silver chloroiodobromide、silver bromide、silver bromoiodide、silver iodide.

【0031】

grain forming usually silver halide seed grain (nucleus ) formation and particle growth is divided by 2-stage, is good even with method which at one time does these in continuous, in addition separating nucleus (seed grain ) formation and particle growth, isgood even with method which it does.

Controlling pAg、pH etc which is grain forming condition, because controlled double jet method which does grain forming can control particle form and size it isdesirable.

Separating for example nucleation and particle growth, when it does method which itdoes, first uniform、mixing soluble silver salt and soluble halogen salt quickly in the gelatin

させ核(種粒子)生成(核生成工程)した後、コントロールされた pAg、pH 等のもとで可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を供給しつつ粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。

粒子形成後、脱塩工程により不要な塩類等をヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により除くことで所望のハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

#### 【0032】

本発明のハロゲン化銀は、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが  $0.2 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.01 \mu\text{m} \sim 0.17 \mu\text{m}$ 、特に  $0.02 \mu\text{m} \sim 0.14 \mu\text{m}$  が好ましい。

ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の棱の長さをいう。

また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

#### 【0033】

本発明において、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズは単分散であることが好ましい。

ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒子サイズの変動係数が 7% 以下をいう。

好ましくは 5% 以下であり、更に好ましくは 3% 以下であり、特に好ましくは 1% 以下となる粒子である。

#### 【0034】

粒子サイズの変動係数% = 粒径の標準偏差/粒径の平均値  $\times 100$  ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14 面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、これらの中、本発明に係わる貴金属増感剤或いはカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて化学増感を施した場合に、有効な化学増感核が形成され易いという点から、立方体状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

#### 【0035】

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは 2 以上 100 以下、より

aqueous solution, after nucleus (seed grain) forming (nucleation process), while supplying soluble silver salt and the soluble halogen salt in pAg, pH or other cause of being controlled it manufactures silver halide particle with particle growth step which particle growth it does.

After grain forming, due to desalting step unnecessary salts etc is excluded due to the desalting method of noodle method, flocculation method, ultrafiltration method, electrodialysis method or other public knowledge desired silver halide emulsion can be acquired by fact that.

#### 【0032】

As for silver halide of this invention, in order to hold down clouding after image formation low, and one where average particle size is small in order to obtain satisfactory image quality is desirable, average particle size  $0.2 \mu\text{m}$  or less, more preferably  $0.01 \mu\text{m} \sim 0.17 \mu\text{m}$ , especially  $0.02 \mu\text{m} \sim 0.14 \mu\text{m}$  is desirable.

particle size referred to here, when silver halide particle cube or it is a so-called regular crystal of octahedron, is length of corner of silver halide particle.

In addition, when silver halide particle is platelet particle, when converting to circular image of same surface area as projected surface area of main surface, it is diameter.

#### 【0033】

Regarding to this invention, particle size of silver halide particle is monodisperse, it is desirable densely.

monodisperse referred to here, variance of particle size which is sought with below-mentioned formula is 7% or less.

With preferably 5% or less, furthermore with preferably 3% or less, it is a particle which becomes particularly preferably 1% or less.

#### 【0034】

cube, octahedron, 14 tetrahedron particle, platelet particle, spherical particle, rod shape particle, potato-shaped particle etc can be listed as shape of mean  $\times 100$  silver halide particle of standard deviation/particle diameter of variance% = particle diameter of particle size, but when chemical sensitization is administered among these, making use of organic sensitizer which contains noble metal sensitizer or chalcogen atom which relates to this invention, from point that, cubic silver halide particle is desirable effective chemical sensitization nucleus is easy to be formed.

#### 【0035】

average aspect ratio when platelet is used preferably 2 or more 100 or below, more preferably 3 or greater 50 or

好ましくは 3 以上 50 以下がよい。

これらは米国特許第 5,264,337 号、同第 5,314,798 号、同第 5,320,958 号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

【0036】

ハロゲン化銀粒子外表面としては特に制限はないが、ミラー指数[100]面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が 50%以上、更には 70%以上、特に 80%以上であることが好ましい。

ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用した T.Tani, J.Imaging Sci., 29, 165 (1985 年)により求めることができる。

【0037】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、該粒子形成時に平均分子量 5 万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特にハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。

【0038】

本発明において低分子量ゼラチンは、平均分子量 5 万以下のものであり、好ましくは 2000~40000、更には 5000~25000 である。

ゼラチンの平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。

【0039】

低分子量ゼラチンは、通常用いられる平均分子量 10 万程度のゼラチン水溶液にゼラチン分解酵素を加えて酵素分解したり、酸またはアルカリを加えて加熱し加水分解したり、大気圧下または加圧下での加熱により熱分解したり、超音波照射して分解したり、それらの方法を併用したりして得ることができる。

【0040】

核形成時の分散媒の濃度は 5 質量%以下が好ましく、0.05~3.0 質量%の低濃度で行うのが有効である。

【0041】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀または銀核

below is good.

These can be stated in U.S. Patent 5,264,337 number, same No. 5, 31 4,798 number and the same No. 5,320,958 number etc can acquire platelet particle of objective easily.

Furthermore, corner of silver halide particle circle can use also particle which it waited desirably.

【0036】

As silver halide particle outer surface there is not especially restriction. Ratio which mirror exponential surface occupies is high, it isdesirable densely, this ratio 50% or more, furthermore is 70% or more, especially 80% or more, it is desirable densely.

ratio of mirror exponential surface it seeks T.Tani, Journal of Imaging Science whichutilizes adsorption dependency of surface and surface in adsorbing of sensitizing dye (8750 - 9237, PSENAC ), with 29,165 (1985) it is possible densely.

【0037】

Manufactures silver halide particle which is used for this invention, at time of the said grain forming making use of low-molecular-weight gelatin of average molecular weight 5 0,000 or less densely is desirable, butit uses at time of nucleus formation of especially silver halide particle, it isdesirable densely.

【0038】

Regarding to this invention, low-molecular-weight gelatin is, with those of average molecular weight 5 0,000 or less, the preferably 2000~40000、 furthermore 5000 - 25000.

It can measure average molecular weight of gelatin with gel filtration chromatography.

【0039】

As for low-molecular-weight gelatin, enzymolysis doing in gelatin aqueous solution of average molecular weight 10 0,000 extent whichusually, is used including gelatin hydrolase, heating including acid or alkali and hydrolysis doing, under atmospheric pressure or under pressurizing pyrolysis doingwith heating, ultrasound irradiation doing, disassembling, jointly using those method it can acquire.

【0040】

It is effective concentration of dispersion medium at time of nucleus formation 5 mass % or less to be desirable, to do with low concentration of 0.05 - 3.0 mass%.

【0041】

photosensitive silver halide particle which relates to this invention was administered chemical sensitization the

を消滅またはそれらの大きさを減少させ得る化合物の存在下でカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて化学増感を施されたことを特徴とする。

カルコゲン原子を含有する有機増感剤は、好ましくは不安定カルコゲン原子部位を有する化合物である。

【0042】

ここで、カルコゲンとは、周期表 16 族(酸素族)に属する元素、即ち、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムの総称である。

【0043】

カルコゲン化銀とは、上記の元素と銀の化合物をいうが、例えば、硫化銀、セレン化銀、テルル化銀等が挙げられる。

【0044】

本発明において、銀核とは、銀原子ないし銀原子の 2 個以上の集合体をいう。

ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀または銀核を酸化させると、ハロゲン化銀粒子上の当該化合物等を他の化学組成の化合物に変化させることによりハロゲン化銀粒子上より除去することをいう。

【0045】

このような機能を有する化合物としては、米国特許第 5,028,523 号、ヨーロッパ特許第 460,826 号、特開平 4-232939 号等に記載されている窒素含有ヘテロ環化合物の臭化水素酸塩、例えば、ピリジウム・パーブロミド・ヒドロブロミド (pyridinium perbromide hydrobromide)、特開昭 50-120328 号、特開平 6-208193 号、特開平 6-208193 号等に記載されているハロゲン化化合物、例えば、2-(トリブロモメチルスルfonyル)キノリン (2-(tribromomethylsulfonyl)quinoline) 等、又例えば N-クロロ琥珀酸イミド、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨード琥珀酸イミド、N-ブロムフタラジノン、N-ブロムオキサソリノン、N-クロロフタラジノン、N-ブロモアセトアリド、N,N-ジブロモベンゼンスルホニアミド、N-ブロモ-N-メチルベンゼンスルホニアミド、1,3-ジブロモ-4,4-ジメチルヒダントイン、N-ブロモウラゾール等の N-ハロゲン化合物の様な銀核を酸化しうる化合物が挙げられる。

【0046】

chalcogen conversion silver or silver nucleus on silver halide particle elimination or making use of organic sensitizer which contains chalcogen atom under existing of compound which can decrease those size, densely it makes feature.

organic sensitizer which contains chalcogen atom is compound which possesses the preferably unstable chalcogen atom site.

【0042】

Here, chalcogen, is generic of element, namely oxygen, sulfur, selenium, tellurium and the polonium which belong to Periodic Table Group 16 (oxygen family ).

【0043】

chalcogen conversion silver is above-mentioned element and compound of silver, but you can list for example silver sulfide, silver selenide, tellurium conversion silver etc.

【0044】

Regarding to this invention, silver nucleus is assembly of 2 or more of silver atom or silver atom.

chalcogen conversion silver or silver nucleus on silver halide particle oxidation is done with, removes this said compound etc on silver halide particle from on silver halide particle says densely by changing in compound of other chemical composition.

【0045】

hydrobromide, for example pyridium \* per bromide \* hydrobromide of nitrogen-containing heterocyclic compound which is stated in U.S. Patent 5,028,523 number, European Patent No. 460,826 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 232939 number etc as compound which possesses this kind of function, (pyridinium perbromide hydrobromide), halogenation compound, for example 2-(tribromo methyl sulfonyl) quinoline (2-(tribromomethylsulfonyl) quinoline) etc which is stated in the Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-120328 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208193 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-208193 number etc, in addition for example N- chloro succinic acid imide, N- bromo succinic acid imide, N- bromo phthalimide, N- bromo acetamide, N- iodo succinic acid imide, N- bromo phthalazinone, N- bromo oxazolino, N- chloro phthalazinone, N- bromo acetoanilide, N, N- dibromobenzene sulfonamide and N- bromo-N- methylbenzene sulfonamide, silver nucleus 1 and 3-dibromo-4, 4- dimethyl hydantoin, N- bromo urazole or other N- halogen compound way compound which oxidation it can docan list.

【0046】

また、本発明においては以下に示すカルコゲン原子を含有する有機増感剤により化学増感されているのが好ましい。

【0047】

これらカルコゲン原子を含有する有機増感剤はハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

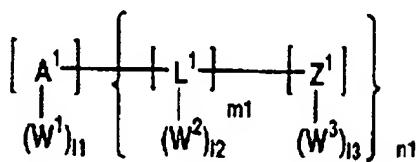
【0048】

これらの有機増感剤としては、特開昭60-150046号、特開平4-109240号、特開平11-218874号等の明細書に開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうちカルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する下記一般式(S)で示される化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0049】

【化1】

一般式(S)



【0050】

式中、A<sup>1</sup>はハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群を表し、L<sup>1</sup>は2価の連結基を表し、Z<sup>1</sup>は不安定カルコゲン原子部位を含む原子群を表し、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>及びW<sup>3</sup>はカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基を表す。

m<sub>1</sub>は0または1を表し、n<sub>1</sub>は1~3の整数を表し、l<sub>1</sub>、l<sub>2</sub>及びl<sub>3</sub>は各々0~2の整数を表す。

又、l<sub>1</sub>、l<sub>2</sub>、l<sub>3</sub>は同時に0であっても良い、すなわち、水溶性基を一つも有しなくても良い。

【0051】

一般式(S)においてA<sup>1</sup>で表されるハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群としては、メルカプト基を有する原子群(例えば、メルカプトオキサジアゾール、メルカプトテトラゾール、メルカブ

It is desirable with organic sensitizer which contains chalcogen atom which it shows below in addition, regarding to this invention, chemical sensitization to be done.

【0047】

organic sensitizer which contains these chalcogen atom adhereable is compound which possesses basis and unstable chalcogen atom site to silver halide, it is desirable densely.

【0048】

As these organic sensitizer, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-150046 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-109240 number, organic sensitizer which possesses various structure which is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-218874 number or other specification can be used, but it is at least 1 kind of compound which is shown with the below-mentioned General Formula (S) which possesses structure where chalcogen atom among those is tied with carbon atom or phosphorus atom and double bond, it is desirable densely.

【0049】

【Chemical Formula 1】

【0050】

In Formula, A<sup>1</sup> adhereable displays atom group which includes basis in silver halide, L<sup>1</sup> displays connecting group of divalent, the Z<sup>1</sup> displays atom group which includes unstable chalcogen atom site, W<sup>1</sup>, W<sup>2</sup> and the W<sup>3</sup> display carboxylic acid group, sulfonic acid group, sulfinic acid group, phosphoric acid group, phosphorous acid basis and boric acid basis.

m<sub>1</sub> displays 0 or 1, n<sub>1</sub> displays integer of 1 - 3, the l<sub>1</sub>, l<sub>2</sub> and l<sub>3</sub> each display integer 0 - 2.

also, l<sub>1</sub>, l<sub>2</sub>, l<sub>3</sub> is good simultaneously with as many as 0, namely, water-soluble group either one possession not doing, it is good.

【0051】

atom group which possesses mercapto group adhereable as atom group which includes basis in silver halide which is displayed with A<sup>1</sup> in the General Formula (S), (for example mercapto oxadiazole, mercapto tetrazole, mercapto

トリアゾール、メルカブトジアゾール、メルカブトニアゾール、メルカブトチアジアゾール、メルカブトオキサゾール、メルカブトイミダゾール、メルカブトベンズチアゾール、メルカブトベンズオキサゾール、メルカブトベンズイミダゾール、メルカブトテトラザインデン、メルカブトピリジル、メルカブトキノリル、2-メルカブトピリジル、メルカブトフェニル、メルカブトナフチル等の各基)、チオ基を有する原子群(例えば、チアゾリン-2-チオ、オキサゾリン-2-チオ、イミダゾリン-2-チオ、ベンズチアゾリン-2-チオ、ベンズイミダゾリン-2-チオ、チアゾリジン-2-チオ等)、イミノ銀を形成する原子群(例えば、トリアゾール、テトラゾール、ベンズトリアゾール、ヒドロキシアザインデン、ベンズイミダゾール、インダゾール等)、エテニル基を有する原子群(例えば、2-[N-(2-プロピニル)アミノ]ベンズチアゾール、N-(2-プロピニル)カルバゾール等)等が挙げられる。

## 【0052】

一般式(S)において  $Z^1$  で表される不安定カルコゲン原子部位を有する原子群とは、硝酸銀の存在下でカルコゲン銀を形成する化合物群をいう。

これらの不安定カルコゲン原子部位を有する原子群においてはカルコゲン原子が、炭素原子またはリン原子と2重結合で結ばれた構造単位を有すること好ましく、また、カルコゲン原子とは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を意味する。

## 【0053】

不安定硫黄部位を含む原子群の具体例としては、チオ尿素基を有する原子群(例えば、N,N'-ジエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(2-チアゾリル)チオ尿素、N,N-ジメチルチオ尿素、N-フェニルチオ尿素等)、チオアミド基を有する原子群(例えば、チオベンズアミド、チオアセトアミド等)、ポリスルフィド、fosfinsulfide基を有する原子群(例えば、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルfosfinsulfide、ジエチルfosfinsulfide、ジメチルフェニルfosfinsulfide等)、チオキソアゾリジノン基を有する原子群(例えば、エチルローダニン、5-ベンジリデン-3-エチルローダニン、1,3-ジフェニル-2-チオヒドントイン、3-エチル-4-オキソオキサゾリジン-2-チオ等)等の各原子群が挙げられる。

## 【0054】

不安定セレン部位を含む原子群の具体例としては、セレノ尿素基を有する原子群(例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、セレノ尿素、N-アセチル-N,N'-ジエチルセレノ尿素、N-トリフルオロア

triazole、mercapto diazole、mercaptothiazole、mercapto thiadiazole、mercapto oxazole、mercapto imidazole、mercaptobenzthiazole、mercapto benzoxazole、mercaptobenzimidazole、mercapto tetraazindene、mercapto pyridyl、mercapto quinolyl、2- mercapto pyridyl、mercapto phenyl、mercapto naphthyl or other each basis), atom group which possesses thione group (for example thiazoline -2- thione、oxazoline -2- thione、imidazoline -2- thione、benz thiazoline -2- thione、benz imidazoline -2- thione、thiazolidine -2- thione etc), atom group which forms imino silver (for example triazole、tetrazole、benztriazole、hydroxy azaindene、benzimidazole、indazole etc), you can list atom group (for example 2- benzthiazole、N- (2- propinyl ) carbazole etc) etc which possesses the ethenyl group.

## 【0052】

atom group which possesses unstable chalcogen atom site which is displayed with  $Z^1$  in General Formula (S) is group of compounds which forms chalcogen silver under existing of silver nitrate.

chalcogen atom, possessing structural unit which is tied with carbon atom or the phosphorus atom and double bond is desirable regarding atom group which possesses these unstable chalcogen atom site, in addition, chalcogen atom means sulfur atom、selenium atom、tellurium atom.

## 【0053】

atom group which possesses thiourea group as embodiment of atom group which includes unstable sulfur site, (for example N,N'-diethyl thiourea、N- ethyl-N'-(2 -thiazolyl ) thiourea、N, N- dimethyl thiourea、N- phenylthiourea etc), atom group which possesses thioamide group (for example thio benzamide、thio acetamide etc), the atom group which possesses polysulfide、phosphine sulfide group (for example screw (pentafluorophenyl ) phenyl phosphine sulfides、diethyl phosphine sulfides、dimethylphenyl phosphine sulfides etc), you can list atom group (for example ethyl rhodanine、5-benzilidine-3- ethyl rhodanine、1, 3- biphenyl -2- thiohydantoin、3- ethyl-4- oxo oxazolidine -2- thione etc) or other each atom group which possesses thioxo azo jp9 di non basis.

## 【0054】

atom group which possesses selenourea basis as embodiment of atom group which includes unstable selenium site, (for example N, N- dimethyl selenourea、selenourea、N- acetyl-N,N'-diethyl selenourea、N-

セチル-N',N'-ジメチルセレノ尿素、N-エチル-N'-(2-チアゾリル)セレノ尿素、N,N'-ジフェニルセレノ尿素等)、セレノアミド基を有する原子群(例えば、N-メチル-セレノベンズアミド、N-フェニル-セレノベンズアミド、N-エチル-セレノベンズアミド等)、オスフインセレニド基を有する原子群(例えば、トリフェニルオスフインセレニド、ジフェニル-(ペンタフルオロフェニル)オスフインセレニド等)、セレノオスフェート基を有する原子群(例えば、トリス(p-トリル)セレノオスフェート等)、セレノエステル基を有する原子群(例えば、p-メキシセレノベンゾイックアシド=O-イソプロピルエステル、セレノベンゾイックアシド=Se-(3'-オキソブチル)エステル、p-メキシセレノベンゾイックアシド=Se-(3'-オキソシクロヘキシル)エステル等の各基)、セレニド基を有する原子群(例えば、ビス(2,6-ジメキシベンゾイル)セレニド、ビス(n-ブトキシカルボニル)セレニド、ビス(ベンジルオキシカルボニル)セレニド、ビス(N,N-ジメチルカルバモイル)セレニド等の各基)、トリセレナン基を有する原子群(例えば、2,4,6-トリス(p-メキシフェニル)トリセレナン等)、セレノケトン基を有する原子群(例えば、4-メキシセレノアセトフェノン、4,4-メキシセレノベンゾフェノン等)等の原子群が挙げられる。

#### 【0055】

不安定テルル部位を含む原子群の具体例としては、オスフインテルリド基を有する原子群(例えば、ブチル-ジ-イソプロピルオスフインテルリド、トリスシクロヘキシルオスフインテルリド等)、テルロ尿素基を有する原子群(例えば、N,N'-ジエチル-N,N'-ジエチレンテルロ尿素、N,N'-ジメチレン-N,N'-ジメチルテルロ尿素等)、テルロアミド基を有する原子群(例えば、N,N-ジメチル-テルロベンズアミド、N,N-テトラメチレン-(p-トリル)テルロベンズアミド等)、テルロオスフェート基を有する原子群(例えば、トリス(p-トリル)テルロオスフェート、トリスブチルテルロオスフェート等)、テルロオスフオリックアミド基を有する原子群(例えば、ヘキサメチルテルロオスフオリックアミド等)等の原子群が挙げられる。

#### 【0056】

不安定セレン及びテルル部位を有する原子群としては、その他に、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-147250号、同4-33043号、同5-40324号、同5-24332号、同5-24333号、同5-303157号、同5-306268号、同5-306269号、同6-27573号、同6-43576号、同6-75328号、同6-17528号、同6-180478号、同6-17529号、

trifluoroacetyl-N',N'-dimethyl selenourea、N-ethyl-N'-(2-thiazolyl) selenourea、N,N'-biphenyl selenourea etc), atom group which possesses seleno amide group (for example N-methyl-seleno benzamide、N-phenyl-seleno benzamide、N-ethyl-seleno benzamide etc), the atom group which possesses phosphine selenide basis (for example triphenyl phosphine selenide、biphenyl-(pentafluorophenyl) phosphine selenide、tris(m-chlorophenyl) phosphine selenide etc), atom group which possesses seleno phosphate basis (for example tris(p-tolyl) seleno phosphate etc), atom group which possesses seleno ester group (for example p-methoxy seleno benzoic acid=O-isopropyl ester、seleno benzoic acid=Se-(3'-oxo butyl) ester、p-methoxy seleno benzoic acid=Se-(3'-oxo cyclohexyl) ester or other each basis), atom group which possesses selenide basis (for example screw (2 and 6-dimethoxy benzoyl) selenide、screw (n-butoxy carbonyl) selenide、screw (benzyloxycarbonyl) selenide、screw (N,N-dimethyl carbamoyl) selenide or other each basis), atom group which possesses tri selena basis (for example 2,4,6-tris(p-methoxyphenyl) tri selena etc), You can list atom group (for example 4-methoxy seleno acetophenone、4,4-methoxy seleno benzophenone etc) or other atom group which possesses seleno ketone group.

#### 【0055】

atom group which possesses phosphine telluride basis as embodiment of atom group including unstable tellurium site, (for example butyl-di-isopropyl phosphine telluride、tris cyclohexyl phosphine telluride etc), atom group which possesses telluro urea group (for example N,N'-diethyl-N,N'-diethylene telluro urea、N,N'-dimethylene-N,N'-dimethyl telluro urea etc), the atom group which possesses telluro amide group (for example N,N-dimethyl-telluro benzamide、N,N-tetramethylene-(p-tolyl) telluro benzamide etc), atom group which possesses telluro phosphate basis (for example tris(p-tolyl) telluro phosphate、tris butyl telluro phosphate etc), you can list atom group (for example hexamethyl telluro phosphoric amide etc) or other atom group which possesses telluro phosphoric amide group.

#### 【0056】

As atom group which possesses unstable selenium and tellurium site, in addition, the Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-25832 number, same 4-109240, same 4-147250, same 4-33043, same 5-40324, same 5-24332, same 5-24333, same 5-303157, same 5-306268, same 5-306269, same 6-27573, same 6-43576, same 6-75328, same 6-17528, same 6-180478, same 6-17529, same 6-

同 6-208184 号、同 6-208186 号、同 6-317867 号、同 7-92599 号、同 7-98483 号、同 7-104415 号、同 7-140579 号、同 7-301880 号等に開示された化合物群から選択することができる。

## 【0057】

本発明の化合物は水溶性基を有していてもよい。

水溶性基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基等が挙げられる。

## 【0058】

本発明の化合物は、ハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位とをそれ少なくとも 1 つ有するものであり、ハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位は、直接結合していても連結基を介して結合していても良い。

また水溶性基を有する場合水溶性基とハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位は、直接結合していても連結基を介して結合していても良い。

## 【0059】

$L'$ で表される 2 個の連結基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子または硫黄原子等から構成される基であり、具体的には、炭素数 1~20 のアルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ヘキシレン等の各基)、アリーレン基(例えば、フェニレン、ナフチレン等の各基)、 $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、 $-NR_4CO-$ 、 $-NR_5SO_2-$ 、 $-NR_6CONR_7-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-$ 等及びこれらの複数個連結した基が挙げられる。

## 【0060】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  は各々水素原子、脂肪族基、脂環式基、芳香族基または複素環基を表す。

$R_1$ ~ $R_7$ で表される脂肪族基としては炭素数 1~20 の直鎖または分岐のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、2-エチル-ヘキシル等の各基)、アルケニル基(例えば、プロペニル、3-ペンテニル、2-ブテニル、シクロヘキセニル等の各基)、アルキニル基(例えば、プロパルギル、3-ペンチニル等の各基)、アラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル等の各基)が挙げられる。

脂環式基としては、炭素数 5~8 の脂環式基(例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル等の各

208184, same 6 - 208186, same 6 - 317,867, same 7 - 92599, same 7 - 98483, same 7 - 104415, same 7 - 140579, same it can select from group of compounds which in 7 - 301880etc is disclosed.

## 【0057】

compound of this invention has been allowed to have possessed water-soluble group.

As water-soluble group, you can list for example carboxylic acid group、sulfonic acid group、sulfinic acid group、phosphoric acid group、phosphorous acid basis and boric acid basis etc.

## 【0058】

compound of this invention, adhereable to silver halide being something which at least one possesses basis and unstable chalcogen atom site respectively, adhereable to the silver halide even when direct bond having done through connecting group, is good having connected basis and unstable chalcogen atom site.

In addition when it possesses water-soluble group, adhereable to water-soluble group and silver halide even when direct bond having done through connecting group, it is good connecting basis and unstable chalcogen atom site.

## 【0059】

As for connecting group of divalent which is displayed with  $L'$ , in basis which is formed from carbon atom、hydrogen atom、oxygen atom、nitrogen atom or sulfur atom etc, concretely, alkylene group of carbon number 1~20 (for example methylene、ethylene、propylene、hexylene or other each basis), arylene group (for example phenylene、naphthylene or other each basis),  $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、 $-NR_4CO-$ 、 $-NR_5SO_2-$ 、 $-NR_6CONR_7-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-$  etc and these plurality you can list basis which is connected.

## 【0060】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  displays each hydrogen atom、aliphatic group、alicyclic group、aromatic group or heterocyclic group.

alkyl group of straight chain or branch of carbon number 1~20 (for example methyl、ethyl、isopropyl、2-ethyl-hexyl or other each basis), alkenyl group (for example propenyl、3-pentenyl、2-but enyl、cyclohexenyl or other each basis), alkynyl group (for example propargyl、3-pentinyl or other each basis), you can list aralkyl group (for example benzyl、phenethyl or other each basis) as aliphatic group which is displayed with the  $R_1$ ~ $R_7$ .

As alicyclic group, alicyclic group of carbon number 5~8 (for example cyclopentyl、cyclohexyl or other each basis), as

基)、芳香族基としては、炭素数 6~10 の単環または縮合環の基であり、具体的には、フェニル基またはナフチル基が挙げられ、複素環基としては酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含む 5員~7員の単環またはさらに他の環が縮合した縮合環の基であり、具体的には、フリル、チエニル、ベンズフリル、ピロリル、インドリル、チアゾリル、イミダゾリル、モルホリル、ピペラジル、ピラジル等の各基が挙げられる。

$R_1$ ~ $R_7$  で表される各基は任意の位置に任意の原子、基が置換でき、置換原子、置換基の例としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、シアノ基、アミノ基(例えば、メチルアミノ、アニリノ、ジエチルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ等の各基)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル等の各基)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-テトラメチレンカルバモイル、N-メタンスルホニルカルバモイル、N-アセチルカルバモイル等の各基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキエトキシ等の各基)、アルコキシカルボニル(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル等の各基)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル等の各基)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、N-エチルスルファモイル等の各基)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、トリフルオロアセトアミド、ベンズアミド、チエノカルボニルアミノ、ベンゼンスルフォンアミド等の各基)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、N-メチル-エトキシカルボニルアミノ等の各基)等の基が挙げられる。

#### 【0061】

$W^1$ 、 $W^2$ 、 $W^3$  で表されるカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基はフリーの形態でもアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アミンと対塩を形成していても良い。

#### 【0062】

以下に本発明の一般式(S)で示される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

#### 【0063】

#### 【化 2】

aromatic group, in monocycle of carbon number 6~10 or basis of fused ring, concretely, you can list phenyl group or naphthyl group, 5-member~7-member where oxygen atom, sulfur atom or nitrogen atom is included as heterocyclic group monocycle or furthermore in basis of fused ring which other ring condenses, concretely, you can list furil, thienyl, benz furil, pyrrolyl, indolyl, thiazolyl, imidazolyl, morphoryl, piperazyl, pyrazyl or other each basis.

Be able to substitute each basis which is displayed with  $R_1$ ~ $R_7$ , for example hydroxyl group, halogen atom (for example fluorine atom, chlorine atom, bromine atom, iodine atom), cyano group, amino group (for example methylamino, anilino, diethyl amino, 2-hydroxyethyl amino or other each basis), acyl group (for example acetyl, benzoyl, propanoyl or other each basis), carbamoyl group (for example carbamoyl, N-methyl carbamoyl, N,N-tetramethylene carbamoyl, N-methane sulfonyl carbamoyl, N-acetyl carbamoyl or other each basis), alkoxy group (for example methoxy, ethoxy, 2-hydroxyethoxy, 2-メトキシ ethoxy or other each basis), alkoxy carbonyl (for example methoxycarbonyl, ethoxy carbonyl, 2-methoxy ethoxy carbonyl or other each basis), sulfonyl group (for example methane sulfonyl, trifluoromethane sulfonyl, benzene sulfonyl, p-toluene sulfonyl or other each basis), sulfamoyl group (for example sulfamoyl, N,N-dimethyl sulfamoyl, morpholino sulfonyl, N-ethyl sulfamoyl or other each basis), acyl amino group (for example acetamide, trifluoro acetamide, benzamide, thieno carbonyl amino, benzene sulfone amide or other each basis), alkoxy carbonyl amino group (for example methoxycarbonylamino, N-methyl-ethoxy carbonyl amino or other each basis) or other group you can list to desired position atom, basis of option as example of substituted atom, substituent.

#### 【0061】

carboxylic acid group, sulfonic acid group, sulfenic acid group, phosphoric acid group, phosphorous acid basis and boric acid basis which are displayed with  $W^1$ 、 $W^2$ 、 $W^3$  are good forming alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, organic amine and anti-salt even with morphological form of the free.

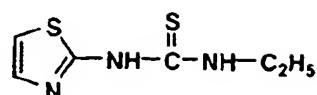
#### 【0062】

embodiment of compound which below is shown with General Formula (S) of this invention is shown, but it is not something which is limited in these.

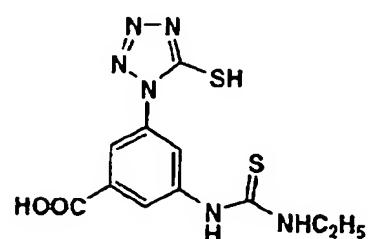
#### 【0063】

[Chemical Formula 2]

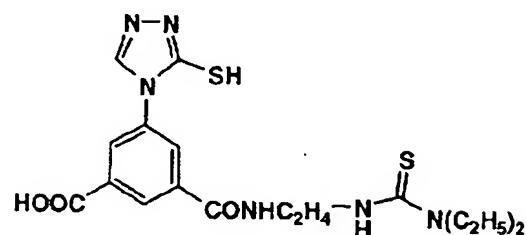
S-1



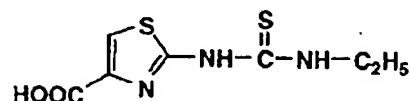
S-2



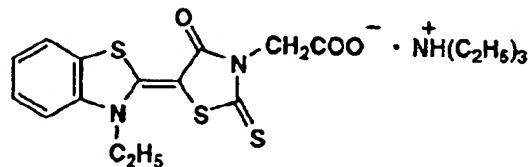
S-3



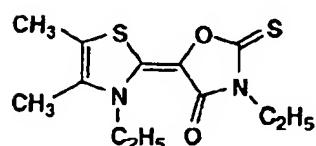
S-4



S-5



S-6



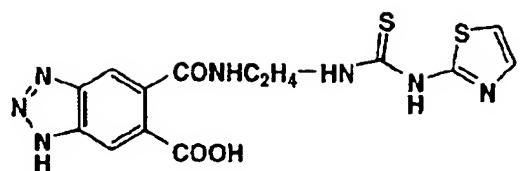
[0064]

[0064]

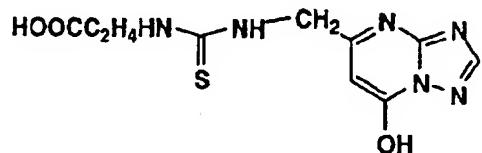
【化3】

[Chemical Formula 3]

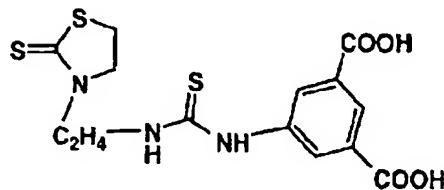
S-7



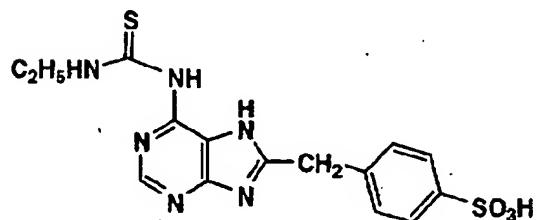
S-8



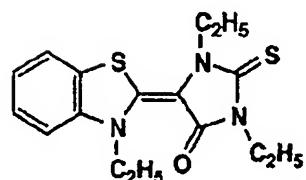
S-9



S-10



S-11



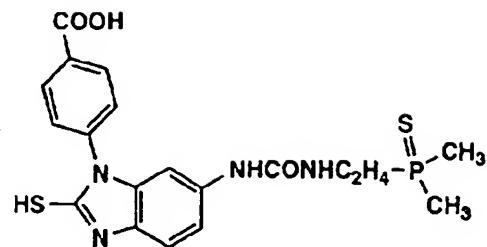
【0065】

【化4】

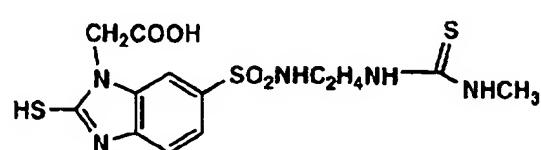
[0065]

[Chemical Formula 4]

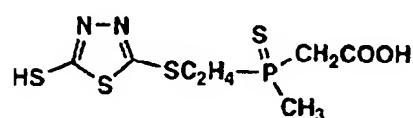
S-12



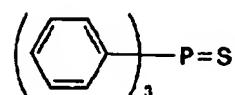
S-13



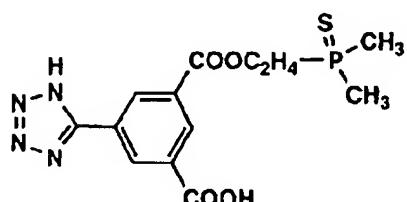
S-14



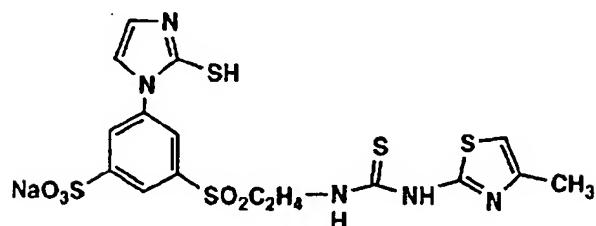
S-15



S-16



S-17



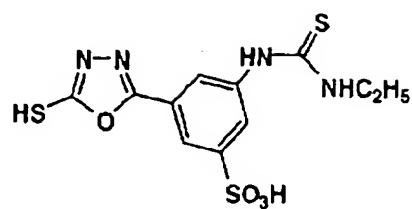
【0066】

[0066]

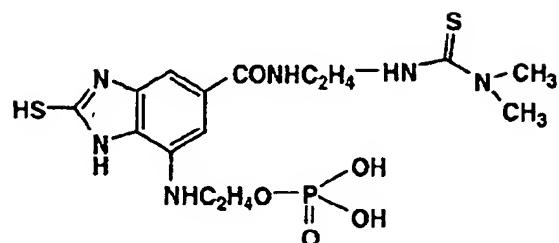
【化5】

[Chemical Formula 5]

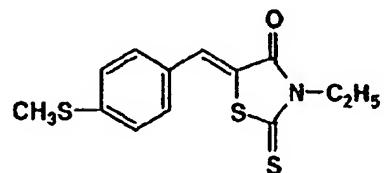
S-18



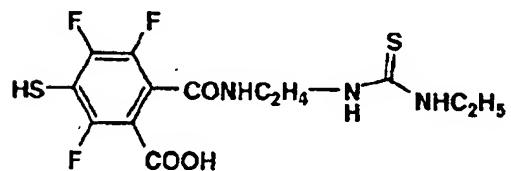
S-19



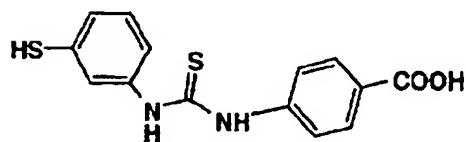
S-20



S-21



S-22



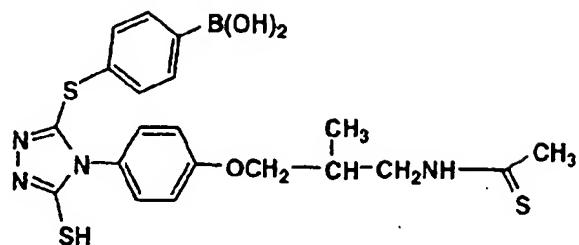
【0067】

【化 6】

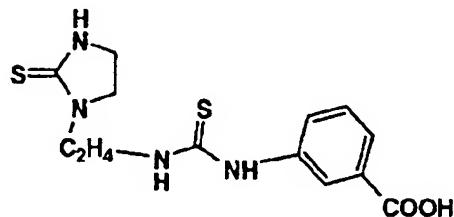
[0067]

[Chemical Formula 6]

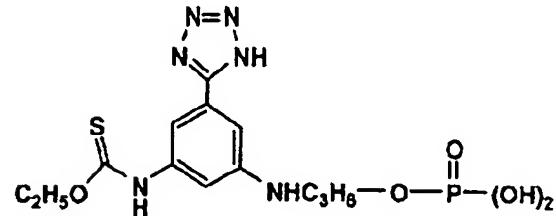
S-23



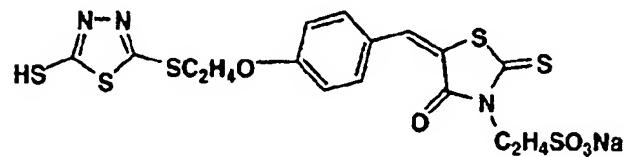
S-24



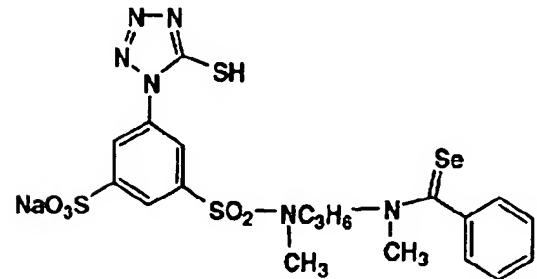
S-25



S-26



S-27



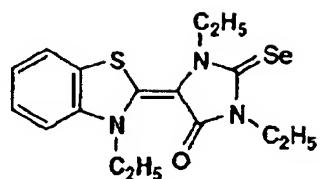
[0068]

[0068]

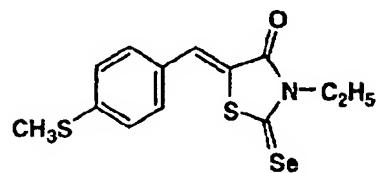
[化 7]

[Chemical Formula 7]

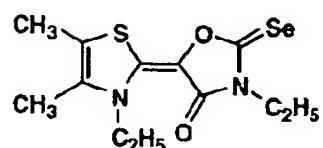
S-28



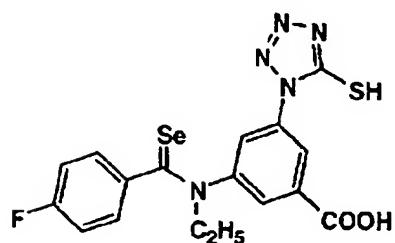
S-29



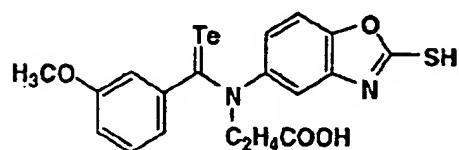
S-30



S-31



S-32



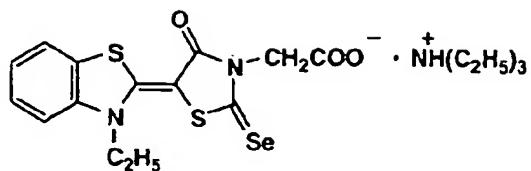
【0069】

【化8】

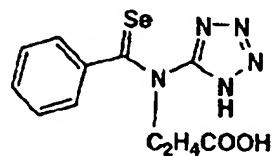
[0069]

[Chemical Formula 8]

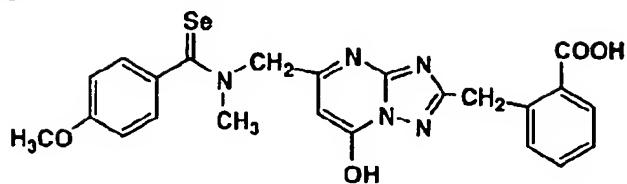
S-33



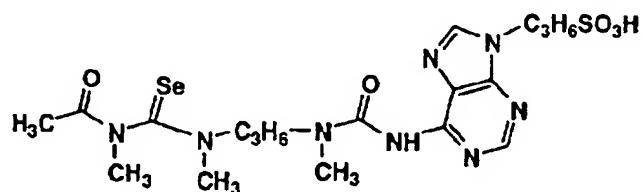
S-34



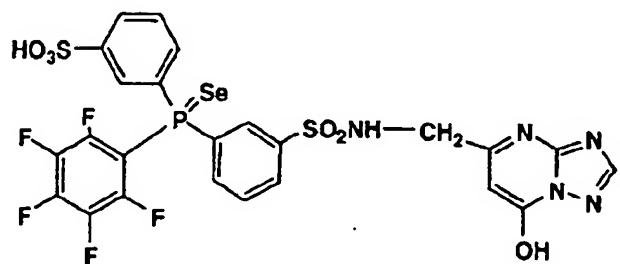
S-35



S-36



S-37



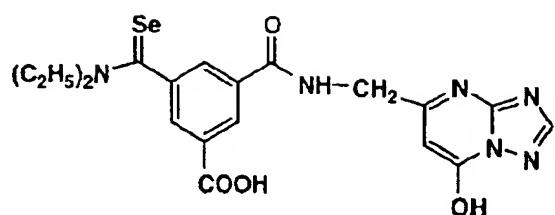
【0070】

【0070】

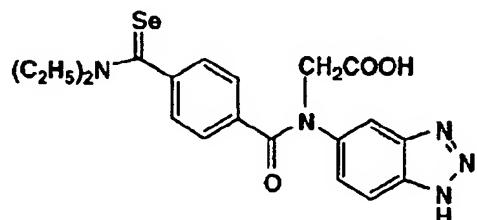
【化 9】

【Chemical Formula 9】

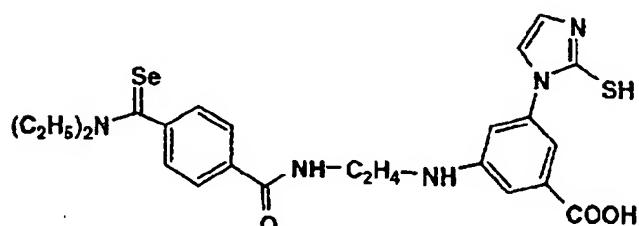
S-38



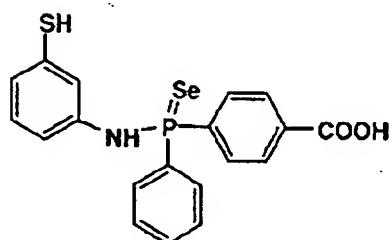
S-39



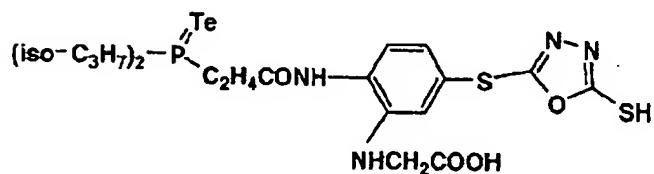
S-40



S-41



S-42



【0071】

本発明のカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感環境等により変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、より好まし

【0071】

amount used of chalcogen compound of this invention changes depending upon chalcogen compound、silver halide particle、chemical sensitization environment etc which is used, but per mole of silver halide,  $10^{-8} \sim 10^{-2}$ mole is desirable,

くは  $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  モルを用いる。

本発明における化学増感環境としては特に制限はないが、感光性ハロゲン化銀粒子上のカルコゲン化銀または銀核を消滅或いはそれらの大きさを減少させ得る化合物の存在下において、又特に銀核を酸化しうる酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いてカルコゲン増感を施すことが好ましく、該増感条件として、pAg としては 6~11 が好ましく、より好ましくは 7~10 であり、pH は 4~10 が好ましく、より好ましくは 5~8、又、温度としては 30°C 以下で増感を施すことが好ましい。

温度が高すぎると、化学増感反応の副反応が大きく、カブリの増大や、感光材料の安定性が損なわれる。

#### 【0072】

従って、本発明の熱現像感光材料においては、前記感光性ハロゲン化銀が、該粒子上の銀核を酸化しうる酸化剤の共存下においてカルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いて温度 30°C 以下において化学増感を施され、かつ、有機銀塩と混合して分散され脱水及び乾燥された感光性乳剤を用いることが好ましい。

#### 【0073】

又、上記の増感法の他、還元増感法等も用いることが出来、還元増感の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、2 酸化チオ尿素、塩化第 1 スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。

また、乳剤の pH を 7 以上または pAg を 8.3 以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。

#### 【0074】

また、これらの有機増感剤を用いた化学増感は分光増感色素またはハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するヘテロ原子含有化合物の存在下で行われることが好ましい。

ハロゲン化銀に吸着性を有する化合物の存在下化学増感を行うことで、化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成できる。

uses more preferably  $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$  mole.

As chemical sensitization environment in this invention there is not especially restriction. chalcogen sensitization is administered making use of organic sensitizer which contains the chalcogen atom it can do especially silver nucleus in under coexisting of oxidant which chalcogen conversion silver or silver nucleus on photosensitive silver halide particle elimination or in under existing of compound which can decrease those size, inaddition oxidation it is desirable densely, 6 - 11 is desirable as the said sensitization condition, as pAg, With more preferably 7~10 , pH 4 - 10 is desirable, sensitization is administered with 30 ° or below, as more preferably 5~8、 also, temperature is desirable densely.

When temperature is too high, side reaction of chemical sensitization reaction is large, stability of increase and photosensitive material of fog is impaired.

#### 【0072】

Therefore, regarding photothermographic material of this invention, aforementioned photosensitive silver halide, is administered chemical sensitization in temperature 30 ° or below making use of organic sensitizer which contains chalcogen atom silver nucleus on said particle in under coexisting of the oxidant which oxidation it can do at same time, mixing with the organic silver salt, is dispersed and dehydration and uses photosensitive emulsion which is dried, it is desirable densely.

#### 【0073】

It uses other than and reductive sensitization method etc also, above-mentioned sensitization method, it is possible densely, it can use ascorbic acid、thiourea dioxide、stannous chloride、hydrazine derivative、borane compound、silane compound、polyamine compound etc as shellfish body compound of reductive sensitization.

In addition, pH of emulsion 7 or greater or keeping pAg in 8.3 or less, reductive sensitization it is possible by maturing.

#### 【0074】

In addition, chemical sensitization which use these organic sensitizer it is done under existing of heteroatom containing compound which possesses adsorptivity as for spectral sensitizing pigment orvis-a-vis silver halide particle, it is desirable densely.

By fact that under existing of compound which possesses adsorptivity in silver halide chemical sensitization is done, dispersing of chemical sensitization center nucleus is prevented, it is possible densely and can achieve high sensitivity、low fog.

## 【0075】

本発明に係る化学増感を施されるハロゲン化銀は、有機銀塩の存在下で形成されたのでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

## 【0076】

本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の(炭素数 10~30、好ましくは 15~25)脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。

配位子が銀イオンに対する総安定度常数として 4.0~10.0 の値をもつような RD17029 及び 29963 に記載された有機または無機の錯体も好ましい。

これら好適な銀塩の例としては以下のものが挙げられる。

## 【0077】

有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、亜酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。

銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)とヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸)の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオニン類の銀塩または錯体、例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び 3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び 1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンズトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩、サッカリ、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。

これらの中、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。

又、本発明においては有機銀塩が 2 種以上混合されていることが現像性を上げ高濃度、高コ

## [0075]

As for silver halide which is administered chemical sensitization which relates to this invention, because it was formed under existing of organic silver salt, being something which was formed under condition where organic silver salt does not exist also in addition, to be something where both is mixed it is possible.

## [0076]

Regarding to this invention, organic silver salt with reducible silver source, even among silver salt, especially these of organic acid and hetero organic acid (carbon number 10~30, preferably 15~25) aliphatic carboxylic acid of long chain and silver salt of nitrogen-containing heterocyclic compound is desirable.

Also complex of organic or inorganic which is stated in RD17029 and kind of 29963 which have 4.0 - 10.0 values as entire stability constant ligand for silver ion is desirable.

You can list those below as example of these preferred silver salt.

## [0077]

silver salt, for example gallic acid, oxalic acid, behenic (docosanoic) acid, stearic acid, arachidic acid, palmitic acid, lauric acid or other silver salt, of organic acid

carboxyalkyl thiourea salt, for example 1-(3-carboxy propyl) thiourea, 1-of silver (3-carboxy propyl)-3,3-dimethyl silver salt to complex, for example aldehydes of thioharnstoff or other silver salt, aldehyde and hydroxy-substituted aromatic carboxylic acid (formaldehyde, acetaldehyde, butyl aldehyde etc) with of silver salt of silver salt to complex, thione of reaction product of hydroxy-substituted acid (for example salicylic acid, benzoic acid, 3,5-dihydroxy benzoic acid) or the complex, for example 3-(2-carboxy ethyl)-4-hydroxymethyl-4-thiazoline-2-thione, and 3-carboxymethyl-4-thiazoline-2-thione or other silver salt to complex, imidazole, pyrazole, urazol, 1,2,4-thiazole and of polymer reaction product of complex of the nitrogen acid and silver which are selected from 1H-tetrazole, 3-amino-5-benzyl thio-1,2,4-triazole and benztriazole or silver salt, of salt, saccharin, 5-chloro salicyl aldoxime or other silver salt, and mercaptide

You can list silver behenate, silver arachidate and silver stearate among these, as desirable silver salt.

Regarding to also, this invention, organic silver salt is mixed 2 kinds or more, it increases the developing behavior densely

ントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば 2 種以上の有機酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

## 【0078】

有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643 号に記載されている様なコントロールドダブルジェット法等が好ましく用いられる。

例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキシン酸ナトリウム等)を作製した後に、コントロールドダブルジェット法により、前記ソープと硝酸銀等を混合して有機銀塩の結晶を作製する。

その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

## 【0079】

本発明に係る有機銀塩においては、平均厚さが 0.005~0.05  $\mu$ m であり、平均粒径が 0.05~0.5  $\mu$ m であることが好ましく、特に好ましくは平均厚さ 0.005~0.03  $\mu$ m である。

## 【0080】

平均厚さが 0.005  $\mu$ m 未満では、表面積が大きく現像時の銀イオン供給が急激に行われ、特に低濃度部では銀画像に使われずに、膜中に残存する銀イオンが多量に存在する結果、画像保存性が著しく劣化する。

また、厚さが 0.005  $\mu$ m 未満の有機銀塩を作製するためには仕込み途中の硝酸量を增量し有機銀に対する有機酸の割合を増やす、或いは硝酸添加後の温度降下を迅速に行う等が必要で、厚さのばらつきがやすくなる。

## 【0081】

平均厚さが 0.05  $\mu$ m を越えると、表面積が小さくなり、画像安定性は向上するが、現像時の銀供給が遅く、特に高濃度部での現像銀形状の不均一を招き、その結果 CP が低くなりやすい。

## 【0082】

and when forming silver image of high concentration、 high contrast, it isdesirable, mixing silver ion solution to organic acid mixture of for example 2 kinds or more, manufacturesdensely is desirable.

## [0078]

organic silver salt compound is acquired water solubility silver compound and silver and by mixing compound which complexing is done, but, it can use kind of controlled double jet method etc whichis stated in correct mixing method、 reverse mixing method、 simultaneous mixing method、 Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127643 number desirably.

After producing organic acid alkali metal salt soap (for example behenic (docosanoic ) acid sodium、 arachidic acid sodium etc) including alkali metal salt (for example sodium hydroxide、 potassium hydroxide etc), mixing theaforementioned soap and silver nitrate etc to for example organic acid with controlled double jet method , itproduces crystal of organic silver salt.

silver halide particle it is possible to exist together at that occasion.

## [0079]

average thickness with 0.005 - 0.05; $\mu$  m , average particle diameter is 0.05 - 0.5; $\mu$  m regarding organic silver salt which relates to this invention, it is desirabedensely, it is a particularly preferably average thickness 0.005~0.03 ; $\mu$  m.

## [0080]

average thickness under 0.005; $\mu$  m, surface area is done silver ion supply whendevolving largely suddenly, with especially low concentration part without beingused in silver image, result and image storage property where silver ion which remainsin film exists in large amount deteriorate considerably.

In addition, in order for thickness to produce organic silver salt under0.005; $\mu$  m, amount of nitric acid in addition middle increased weight is done andratio of organic acid for organic silver is increased, or such as does the temperature drop after nitric acid adding quickly being necessary, being scatter of thickness, it becomes easy.

## [0081]

When average thickness exceeds 0.05; $\mu$  m, surface area is small either, the image stability improves, but silver supply when developing is slow, nonuniform ofdevelopment silver shape with especially high concentration part is caused, as a result CP to be low or is easy.

## [0082]

平均粒径が  $0.05 \mu\text{m}$  未満では失透性には優れるが、画像保存性が悪く、平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  を越えると失透性に欠ける。

## 【0083】

上記記載の平均粒径を求めるには、分散後の有機銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡(日本電子製、2000FX型)、直接倍率5000倍にて撮影を行う。

スキャナーにてネガをデジタル画像として取り込み、画像処理ソフトを用いて粒径(円相当径)を300個以上測定し、平均粒径を算出する。

## 【0084】

上記記載の平均厚さを求めるには、下記に示すような TEM(透過型電子顕微鏡)を用いた方法により算出する。

## 【0085】

まず、支持体上に塗布された感光性層を接着剤により適当なホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ  $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$  の超薄切片を作製する。

作製された超薄切片を、銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し液体窒素により-130°C以下に冷却しながら透過型電子顕微鏡(以下TEMと称す)を用いて、倍率5,000~40,000にて明視野像を観察し、画像はフィルム、イメージングプレート、CCDカメラ等に素早く記録する。

この際、観察される視野としては切片に破れや弛みがない部分を適宜選択することが好ましい。

## 【0086】

カーボン膜としては極薄いコロジオン、ホルムバール等有機膜に支持されたものを使用することが好ましく、更に好ましくは、岩塩基板上に形成し基板を溶解除去して得るか、または、上記有機膜を有機溶媒、イオンエッティングにより除去して得られたカーボン単独の膜である。

TEMの加速電圧としては80~400kVが好ましく、特に好ましくは80~200kVである。

## 【0087】

average particle diameter under  $0.05 \mu\text{m}$  is superior in devitrification property, but when the image storage property is bad, average particle diameter exceeds  $0.5 \mu\text{m}$ , it is lacking in the devitrification property.

## [0083]

To seek average particle diameter which is stated on description above, diluting the organic silver salt after dispersing, it disperses on carbon support membrane equipped grid, the transmission electron microscope (JEOL make and 2000 FX type), photographs directly at magnification 5000 time.

It takes in negative with scanner as digital image, 300 or greater it measures particle diameter (circle-approximated diameter) making use of image processing software, calculates average particle diameter.

## [0084]

To seek average thickness which is stated on description above, it calculates with method which uses TEM kind of (transmission electron microscope) which is shown on description below.

## [0085]

First, photosensitive layer which coating fabric is done is stuck to suitable holder on support with adhesive, ultrathin slice of thickness  $0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$  is produced in support surface and vertical direction making use of diamond knife.

Supporting ultrathin slice which is produced, in copper mesh, while moving on carbon film which hydrophilicization is done, due to glow discharge and - cooling in  $130^\circ\text{C}$  or below with liquid nitrogen you observe transparent view image with magnification 5,000~40,000 making use of transmission electron microscope (It names below TEM.), record image to film, imaging plate, CCD camera etc quickly.

In this case, portion which does not have tear and slack in cutting as field of view which is observed is selected appropriately densely is desirable.

## [0086]

As carbon film extremely uses those which such as thin collodion, form bar in the organic film are supported densely to be desirable, it is a film of the carbon alone where furthermore it forms on preferably, halite substrate and dissolution and removal does the substrate and can, or, removes above-mentioned organic film with organic solvent, ion etching and acquires.

80~400 kV are desirable as acceleration voltage of TEM, it is a particularly preferably 80~200 kV.

## [0087]

その他、電子顕微鏡観察技法、及び試料作製技法の詳細については「日本電子顕微鏡学会関東支部編/医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編/電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)をそれぞれ参考にすることができます。

## 【0088】

適当な媒体に記録された TEM 画像は、画像 1 枚を少なくとも 1024 画素 × 1024 画素、好ましくは 2048 画素 × 2048 画素以上に分解しコンピュータによる画像処理をおこなうことが好ましい。

画像処理をおこなうためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナー等でデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調等を必要に応じ施すことが好ましい。

その後、ヒストグラムを作成し 2 値化処理によって有機銀に相当する箇所を抽出する。

## 【0089】

上記抽出した有機銀塩粒子の厚さを 300 個以上画像処理ソフトを用いて測定し、平均値を求める。

## 【0090】

前記記載の形状を有する有機銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、有機酸アルカリ金属塩ソープ形成時の混合状態及び/または前記ソープに硝酸銀を添加する際の混合状態等を良好に保つことや、ソープと反応する硝酸銀の割合を最適にすること等が有効である。

## 【0091】

本発明に係る平板状有機銀塩粒子は必要に応じバインダーや界面活性剤等と共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザー等で分散粉碎することができる。

上記予備分散にはアンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機(ディゾルバー)、高速回転剪断型攪拌機(ホモミキサ)を使用することができる。

## 【0092】

また、上記メディア分散機としては、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミル等の転動ミルや、媒体攪拌ミルであるピーズミル、アトライター、その他バスケットミル等を用いることができる。

In addition, electron microscope observation technique, and sample preparation technique concerning details "JEOL microscope association Kanto branch compilation /medicine \* biology electron microscope observation" (Maruzen), "JEOL microscope association Kanto branch compilation /electron microscope organism sample preparation method" (Maruzen) can be referred respectively.

## 【0088】

TEM image which is recorded to suitable medium disassembles image one layer atleast in 1024 pixel X 1024 pixel, preferably 2048 pixel X 2048 pixels or more and does image processing with computer it is desirable densely.

In order to do image processing, it converts analog image which is recorded to film to digital image with such as scanner, it administers shading correction, contrast \* edge enhancement etc according to need it is desirable densely.

After that, histogram is drawn up and site which is suitable to organic silver with binarization is extracted.

## 【0089】

Description above thickness of organic silver salt particle which is extracted is measured making use of 300 or greater image processing software, mean is sought.

## 【0090】

Especially it is not limited as method which obtains organic silver salt particle which possesses shape which is stated in aforementioned description. When adding silver nitrate to mixed state and/or aforementioned soap at time of organic acid alkali metal salt soap formation, etc it is effective to designate ratio of the silver nitrate which maintains mixed state etc satisfactorily, reacts with the soap as optimum.

## 【0091】

As for flat plate organic silver salt particle which relates to this invention binder and detergent etc and also preparatory after dispersing, media dispersing machine or 砕 amount spread powder with such as high pressure homogenizer according to need densely it is desirable.

anchor shape, propeller type or other general mixer and high speed rotation centrifugation discharge type mixer (dissolver), high speed rotation shearing type stirrer (homo mixer) can be used to above-mentioned preparatory dispersion.

## 【0092】

In addition, ball mill, planetary ball mill, vibrating ball mill or other rotation mill and bead mill, attritor, which is a media mill in addition basket mill etc are used as above-mentioned media dispersing machine, being possible

能であり、高圧ホモジナイザーとしては壁、プラグ等に衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプ等様々なタイプを用いることができる。

## 【0093】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 $\text{MgO-CaO}$ 、 $\text{MgO-C}$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (スピネル)、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ (チタン酸ストロンチウム)、 $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (立方晶ジルコニア)、 $3\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$ (合成エメラルド)、C(合成ダイヤモンド)、 $\text{Si}_2\text{O-nH}_2\text{O}$ 、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。

分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ(これらジルコニアを含有するセラミックスを以下においてジルコニアと略す)が特に好ましく用いられる。

## 【0094】

本発明に係る平板状有機銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、該有機銀塩粒子が接触する部材の材質としてジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素等のセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、中でも、ジルコニアを用いることが好ましい。

## 【0095】

上記分散をおこなう際、バインダー濃度は有機銀質量の 0.1~10% 添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が 45°Cを上回らないことが好ましい。

また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば高圧ホモジナイザーを分散手段として用いる場合には、29.42MPa~98.06MPa、運転回数は2回以上が好ましい運転条件として挙げられる。

又、メディア分散機を分散手段として用いる場合には、周速が 6m/秒から 13m/秒が好ましい条件として挙げられる。

## 【0096】

本発明に係る有機銀塩粒子は、単分散粒子で

densely, after dividing type、liquid which collides to wall and plug etc as high pressure homogenizer into plural liquid type, which collides you can use various type such as type which passes thin orifice with high speed.

## [0093]

for example  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 、 $\text{MgO-CaO}$ 、 $\text{MgO-C}$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (spinel)、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ (strontium titanate)、 $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (cubic crystal zirconia)、 $3\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-6SiO}_2$ (Synthetic emerald)、C(synthetic diamond)、 $\text{Si}_2\text{O-nH}_2\text{O}$ 、jp8 つか silicon、yttrium stabilized zirconia、zirconia strengthening alumina etc is desirable as ceramic which is used for ceramic beads which is used at time of media dispersion.

From or other reason where impurity production is little in friction with the beads and dispersing machine at time of dispersion, especially it can use yttrium stabilized zirconia, zirconia strengthening alumina (zirconia you abbreviate ceramic which contains these zirconia inbelow.) desirably.

## [0094]

When dispersing flat plate organic silver salt particle which relates to this invention, zirconia、alumina、silicon nitride、boron nitride or other ceramic or the diamond is used as material of member to which said organic silver salt particle contacts in equipment which are used, it is desirable densely, zirconia is used even among them, it is desirable densely.

## [0095]

Occasion where above-mentioned dispersion is done, 0.1~10% of organic silver mass adds binder concentration densely to be desirable, liquid temperature 45 \* does not exceed through this dispersion from preparatory dispersion it is desirable densely.

In addition, it uses as operating condition where this dispersion is desirable, when for example high pressure homogenizer, as dispersing means 29.42 MPa~98.06 MPa, driving number of times are listed as operating condition whose or more of twice is desirable.

When also, media dispersing machine it uses, as dispersing means it is listed perimeter speed as the condition whose 13 m/sec are desirable from 6 m/sec.

## [0096]

organic silver salt particle which relates to this invention is

あることが好ましく、好ましい単分散度としては1~30%であり、この範囲の単分散粒子にすることにより、濃度の高い画像が得られる。

ここでいう単分散度とは、下記式で定義される。

【0097】

単分散度=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)  
× 100

上記記載の有機銀塩の平均粒径は0.01~0.2μmが好ましく、更に好ましくは、0.02~0.15μmであり、平均粒径(円相当径)とは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径を表す。

【0098】

本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1m<sup>2</sup>当たり0.5g以上2.2g以下であることが好ましい。

この範囲にすることで硬調な画像が得られる。

【0099】

本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤としては、後述するように、ビスフェノール類やスルホンアミドフェノール類のようなプロトンをもつた還元剤が用いられているので、これらの水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。

好適には、無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物(以下画像安定剤ともいう)が好ましい。

【0100】

従ってこれらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、ハロゲンラジカルはハロゲン化銀の生成につながるので好ましくなく、複数の原子からなる有機フリーラジカルが好ましい。

かかる機能を有しあつ熱現像感光材料に格別の弊害を生じることのない化合物であればいかなる構造をもった化合物でもよい。

【0101】

monodisperse particle, as the densely desirable, with 1 - 30%, image where concentration is high by making monodisperse particle of this range, is acquired desirable degree of monodisperse.

Degree of monodisperse referred to here, it is defined with below-mentioned formula.

【0097】

Degree of monodisperse = (standard deviation of particle diameter) / (mean of particle diameter) X 100

average particle diameter of organic silver salt which is stated on description above 0.01 -0.2; μm is desirable, furthermore with preferably, 0.02~0.15 ;μm , the average particle diameter (circle-approximated diameter) with, displays diameter of circle which possesses the surface area which is equal to individual particle image which is observed with electron microscope.

【0098】

Regarding to this invention, in order to prevent devitrification of photosensitive material, total weight of silver halide and organic silver salt, converting to silver amount, per 1 m<sup>2</sup> is 0.5 g or more 2.2 g or less, it is desirable densely.

hard tone image is acquired by fact that it puts in this range.

【0099】

As mentioned later as reductant which is used for photothermographic material of this invention, because reductant which had proton like bisphenols and the sulfonamide phenols is used, by generating active species which pulls out these hydrogen and is possible densely compound which inactivation it is possible reductant is contained, it is desirable densely.

Ideally, as photooxidation property substance of colorless, when exposing generatable compound (Even below image stabilizer you say) is undesirable with free radical as reactivity kind.

【0100】

Therefore if it is a compound which possesses these functions it is good any compound, but because halogen radical is connected to formation of the silver halide, it is not desirable, organic free radical which consists of atom of plural is desirable.

If this function it was a compound which does not have times when the extraordinary adverse effect is caused in possessing and photothermographic material, it is good even with compound which had what structure.

【0101】

又、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては発生するフリーラジカルに、これが還元剤と反応し不活性化するに充分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、または複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

【0102】

これらの化合物の代表的なものとして以下にあげるビミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物をあげることができる。

[0103]

ビイミダゾリル化合物は紫外光、可視光で光照射されたときに発生するフリーラジカルである2個のイミダゾリルラジカルが熱による像形成後に残存する還元剤を酸化する能力を有しており、それによりそれらを銀塩のそれ以上の還元に関して不活性化する。

そのようなビミダゾリル化合物が光による活性化で、実質的に非感光性の有機銀塩の熱により活性化される還元において有効な還元剤を酸化しうるということは驚くべきことである。

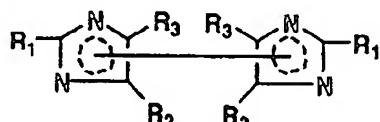
【0104】

ビイミダゾリル化合物としては以下の一般式[1]により表されるものが挙げられる。

[0105]

【化 10】

### 一般式 [1]



〔0106〕

式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$ (同一または相異なる)の各々はアルキル基(例えば、メチル、エチル、ヘキシル)、アルケニル基(例えば、ビニル、アリル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル)、スルフォニル基(例えば、メチルスルfonyl、フェニルスルfonyl)、アシルアミノ

As compound which generates these free radical of also, those which possess aromatic group of carbocyclic, or heterocyclic because stability of the rank where in free radical which occurs, this reacts with reductant and inactivation does and satisfactory time can contact can be given are desirable.

[0102]

Making representative ones of these compound, it increases B. ミダゾリル compound, iodonium compound which it increases below it is possible densely.

[0103]

B. ミダゾリル compound when illumination being done with ultraviolet light, visible light,imidazolyl radical of 2 it is a free radical which occurs being heat, has had the capacity which reductant which remains after image formation oxidation is done,with that those inactivation does in regard to reduction above that of silver salt.

Fact that surprise ろく that kind of B. ミダゾリル compound with activation, substantially oxidation can do effective reductant with light at the time of reducing which is activated by heat of organic silver salt of the photo-insensitive, means that should.

[0104]

As B. ミダゾリル compound you can list those which are displayed by General Formula "1" below.

[0105]

### [Chemical Formula 10]

[0106]

In Formula, each of  $R_1$ ,  $R_2$  and  $R_3$  (same or different) alkyl group (for example methyl, ethyl, hexyl), the alkenyl group (for example vinyl, allyl), alkoxy group (for example methoxy, ethoxy, octyloxy), aryl group (for example phenyl, naphthyl, tolyl), hydroxyl group, halogen atom, aryloxy group (for example phenoxy), alkyl thio group (for example methylthio, butyl thio), the aryl thio group (for example phenylthio), acyl group (for example acetyl, propanoyl, butyryl, valeryl), sulfonyl group (for example methyl sulfonyl, phenyl sulfonyl), acyl amino group, sulfonyl amino group, acyloxy group (for example acetoxy, benzoxy), shows carboxyl group, cyano group, sulfo

基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾキシ)、カルボキシル基、シアノ基、スルフォ基及びアミノ基を示す。

これらのうちより好適な置換基はアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。

【0107】

上記のビイミダゾリル化合物は米国特許第3,734,733号及び英国特許第1,271,177号に記載されている製造方法及びそれに準じた方法により製造することができる。

好みしい具体例を以下に挙げる。

【0108】

【化 11】

basis and amino group.

preferred substituent is aryl group, alkenyl group and cyano group from among these.

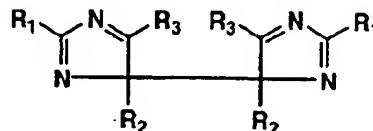
【0107】

It can produce above-mentioned B. ミダゾリル compound with the manufacturing method which is stated in U.S. Patent 3,734,733 number and English Patent No. 1,271,177 number and method which corresponds to that.

Desirable embodiment is listed below.

【0108】

[Chemical Formula 11]



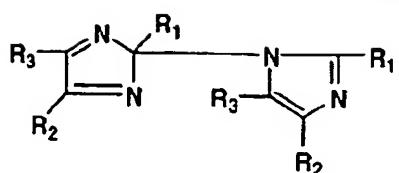
|      | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>      | R <sub>3</sub>  |
|------|-----------------|---------------------|-----------------|
| BI-1 | H               | CN                  | H               |
| BI-2 | CN              | H                   | CN              |
| BI-3 | CF <sub>3</sub> | H                   | CF <sub>3</sub> |
| BI-4 |                 |                     |                 |
| BI-5 |                 |                     |                 |
| BI-6 |                 |                     |                 |
| BI-7 | H               | —CH=CH <sub>2</sub> | H               |
| BI-8 |                 |                     |                 |
| BI-9 |                 |                     |                 |

【0109】

【化 12】

[0109]

[Chemical Formula 12]



|       | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub>  | R <sub>3</sub> |
|-------|----------------|-----------------|----------------|
| Bl-10 | H              |                 |                |
| Bl-11 | CN             | H               | H              |
| Bl-12 | CN             |                 |                |
| Bl-13 | H              |                 |                |
| Bl-14 | H              | CF <sub>3</sub> | H              |
| Bl-15 | H              |                 |                |
| Bl-16 | H              |                 |                |

【0110】

又、同様に好適な化合物として以下の一般式[2]で示されるヨードニウム化合物をあげることができる。

【0111】

【化 13】

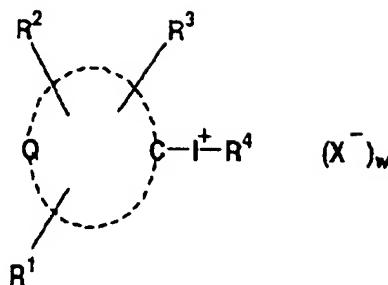
[0110]

also, in same way iodonium compound which is shown with General Formula "2"below as preferred compound is increased, it is possible densely.

[0111]

[Chemical Formula 13]

## 一般式 [2]



【0112】

式中、Q は、5、6 または 7 員環を完成するに必要な原子を包含し、かつ、該必要な原子は炭素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選ばれる。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup>(同一または相異なる)の各々は水素原子、アルキル基(例えば、メチル、エチル、ヘキシル)、アルケニル基(例えば、ビニル、アリル)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、ブチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ)、アシル基(例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル)、スルフォニル基(例えば、メチルスルfonyl、フェニルスルfonyl)、アシルアミノ基、スルフォニルアミノ基、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ベンゾキシ)、カルボキシル基、シアノ基、スルフォ基及びアミノ基を示す。

これらのうちより好適な置換基はアリール基、アルケニル基及びシアノ基である。

【0113】

R<sup>4</sup> はアセテート、ベンゾエート、トリフルオロアセテートのようなカルボキシレート基及び O<sup>-</sup>を示す。

W は 0 または 1 を表す。

【0114】

X<sup>-</sup> はアニオン性対イオンであり、好適な例としては、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び PF<sub>6</sub><sup>-</sup> である。

【0115】

R<sup>3</sup> がスルフォ基またはカルボキシル基のときは、W は 0 で、かつ R<sup>4</sup> は O<sup>-</sup> である。

【0112】

In Formula, 5, 6 or 7 -member ring completes Q, atom which is necessary is included, at same time, said necessary atom is chosen from carbon atom, nitrogen atom, oxygen atom and sulfur atom.

Each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> (same or different) hydrogen atom, alkyl group (for example methyl, ethyl, hexyl), alkenyl group (for example vinyl, allyl), the alkoxy group (for example methoxy, ethoxy, octyloxy), aryl group (for example phenyl, naphthyl, tolyl), hydroxyl group, halogen atom, aryloxy group (for example phenoxy), alkyl thio group (for example methylthio, butyl thio), aryl thio group (for example phenylthio), the acyl group (for example acetyl, propanoyl, butyryl, valeryl), sulfonyl group (for example methyl sulfonyl, phenyl sulfonyl), acyl amino group, sulfonyl amino group, acyloxy group (for example acetoxy, benzoxy), shows carboxyl group, cyano group, sulfo basis and amino group.

preferred substituent is aryl group, alkenyl group and cyano group from among these.

【0113】

R<sup>4</sup> shows carboxylate group and O<sup>-</sup> like acetate, benzoate, trifluoroacetate.

W displays 0 or 1.

【0114】

X<sup>-</sup> with anionic counterion, is CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PF<sub>6</sub><sup>-</sup> as preferred example.

【0115】

When R<sup>3</sup> is sulfo basis or carboxyl group, as for W with 0, at same time as for R<sup>4</sup> it is a O<sup>-</sup>.

【0116】

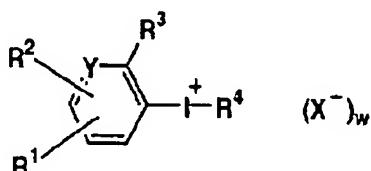
なお、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の何れかは互いに結合して環を形成してもよい。

これらのうち特に好ましい化合物は以下の一般式[3]で表される。

【0117】

【化 14】

一般式 [3]



【0118】

ここにおいて、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X<sup>-</sup>及びW等は前記一般式[2]とおなじものを表し、Yは炭素原子(-CH=;ベンゼン環)を表すか、または窒素原子(-N=;ピリジン環)を表す。

【0119】

上記のヨードニウム化合物は Org.Syn.,1961 及び "Fieser 著 Advanced Organic Chemistry" (Reinhold,N.Y.,1961)に記載されている製造方法及びそれに準じた方法によって合成できる。

【0120】

好適な化合物は下記の一般式で表される。

【0121】

【化 15】

【0116】

Furthermore, connecting either of R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> mutually, it is possible to form ring.

Among these especially desirable compound is displayed with General Formula "3" below.

【0117】

【Chemical Formula 14】

【0118】

At this point, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X<sup>-</sup> and W etc aforementioned General Formula "2" with display same ones, Y displays carbon atom (-CH=; benzene ring), or displays nitrogen atom (-N=; pyridine ring).

【0119】

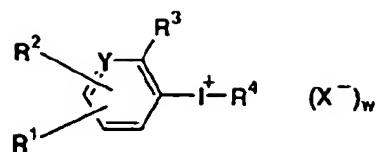
It can synthesize above-mentioned iodonium compound with manufacturing method which is stated in Organic Synthesis, 1961 and "Fieser work Advanced organic Chemistry" (Reinhold,N.Y.,1961) and method which corresponds to that.

【0120】

preferred compound is displayed with below-mentioned General Formula.

【0121】

【Chemical Formula 15】



| Compound | R <sup>1</sup>                                  | R <sup>2</sup>     | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>                     | W | X                                  | Y |
|----------|---|--------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|---|
| I-1      | H   | H                  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-2      | H   | H                  | H                             | OCOCF <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCF <sub>3</sub>                 | C |
| I-3      | H   | CH <sub>3</sub>    | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-4      | H   | CH <sub>3</sub>    | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-5      | H   | H                  | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-6      | H   | CN                 | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-7      | OCH <sub>3</sub>                                | CH <sub>3</sub>    | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-8      | CH <sub>3</sub>                                 | CH <sub>3</sub>    | CH <sub>3</sub>               | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-9      | CH <sub>3</sub>                                 | CH <sub>3</sub>    | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-12     | CH <sub>3</sub>                                 | CH <sub>3</sub>    | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-13     | H   | H                  | SO <sub>3</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-14     | H   | CN                 | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-15     | OCH <sub>3</sub>                                | Cl                 | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-16     | CO <sub>2</sub> H                               | H                  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-17     | OCH <sub>3</sub>                                | Cl                 | CH <sub>3</sub>               | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-18     | H   | H                  | H                             | OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 1 | OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | C |
| I-19     | H   | CH <sub>2</sub> OH | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-20     | Cl  | CH <sub>2</sub> OH | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-21     | Cl  | CH <sub>3</sub>    | SO <sub>3</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-22     | CH <sub>3</sub>                                 | CN                 | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-23     | CF <sub>3</sub>                                 | Cl                 | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-24     | CO <sub>2</sub> H                               | H                  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-25     | OCOCH <sub>3</sub>                              | H                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-26     | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | H                  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | C |
| I-27     | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H | H                  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-28     | H   | CH <sub>2</sub> OH | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-29     | SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                 | H                  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-30     | Cl  | CN                 | CO <sub>2</sub> H             | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | C |
| I-31     | CF <sub>3</sub>                                 | OCH <sub>3</sub>   | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-32     | CO <sub>2</sub> H                               | CO <sub>2</sub> H  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | C |
| I-33     | H   | H                  | H                             | OCOCH <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | N |
| I-34     | H   | H                  | H                             | OCOCF <sub>3</sub>                 | 1 | OCOCF <sub>3</sub>                 | N |
| I-35     | H   | COOH               | COOH                          | O <sup>-</sup>                     | 1 | OCOCH <sub>3</sub>                 | N |
| I-36     | H   | CN                 | COOH                          | O <sup>-</sup>                     | 0 | -                                  | N |

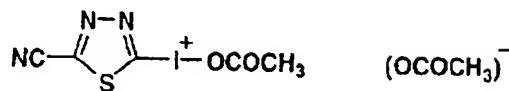
【0122】

[0122]

【化 16】

[Chemical Formula 16]

I-37



I-38



【0123】

本発明に係る上記の一般式[1]及び[2]で表される化合物の添加量は0.001~0.1モル/m<sup>2</sup>、好ましくは、0.005~0.05モル/m<sup>2</sup>の範囲である。

なお、当該化合物は、本発明の感光材料において、いかなる構成層中にも含有させることができると、還元剤の近傍に含有させることができると、好ましい。

【0124】

又、本発明においては、還元剤を不活性化し還元剤が有機銀塩を銀に還元できないようにする化合物(以下画像安定剤ともいう)として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、本発明のハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することができる。

ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物が多くのものが知られており、併用により欠点が軽減される。

【0125】

これらの活性ハロゲン原子を生成する化合物の具体例としては、以下にあげる一般式[4]の化合物がある。

【0126】

【化 17】

[0123]

addition quantity of compound which is displayed with above-mentioned General Formula and which relates to this invention is range of 0.001 - 0.1 mole/m<sup>2</sup>、 preferably, 0.005~0.05 mole/m<sup>2</sup>.

Furthermore, it can contain this said compound, in every constituent layer in photosensitive material of this invention, but, it contains in vicinity of reductant densely it isdesirable.

[0124]

Regarding to also, this invention, inactivation it does reductant and those where reactivity kind is not halogen atom compound which reductant that triescannot reduce organic silver salt in silver (Even below image stabilizer you say) as, are desirable, but you canuse also compound which discharges halogen atom as active species, by jointlyusing with compound which discharges active species which is not a halogen atom of this invention.

Many ones have been informed also compound which can discharge the halogen atom as active species, deficiency is lightened by combined use.

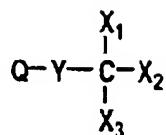
[0125]

There is a compound of General Formula "4" which is increased below as embodiment of compound which forms these activity halogen atom.

[0126]

[Chemical Formula 17]

## 一般式 [4]



【0127】

一般式[4]中、Q はアリール基またはヘテロ環基を表す。

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及び X<sub>3</sub> は水素原子、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルfonyl 基、アリール基を表すが、少なくとも一つはハロゲン原子である。

Y は-C(=O)-、-SO- または-SO<sub>2</sub>-を表す。

【0128】

Q で表されるアリール基は、単環または縮環してもよく、好ましくは炭素数 6~30 の単環または二環のアリール基(例えばフェニル、ナフチル等)であり、より好ましくはフェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくはフェニル基である。

【0129】

Q で表されるヘテロ環基は、N、O または S の少なくとも一つの原子を含む 3 ないし 10 員の飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、これらは単環であっても良いし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

【0130】

ヘテロ環基として好ましくは、縮合環を有してもよい 5 ないし 6 員の不飽和ヘテロ環基であり、より好ましくは縮合環を有してもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基である。

更に好ましくは窒素原子を含む縮合環を有してもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは窒素原子を 1 ないし 4 原子含む縮合環を有してもよい 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基である。

このようなヘテロ環基におけるヘテロ環として好ましくは、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリ

【0127】

In General Formula "4", Q displays aryl group or heterocyclic group.

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> hydrogen atom、halogen atom、acyl group、alkoxy carbonyl group、aryloxy carbonyl group, display sulfonyl group、aryl group, but at least one is halogen atom.

-C(=O)-, -SO- or -SO<sub>2</sub>- you display Y.

【0128】

aryl group which is displayed with Q has been allowed to have done monocycle or condensed ring, with monocycle or bicyclic aryl group (for example phenyl、naphthyl etc) of the preferably carbon number 6~30, with more preferably phenyl group、naphthyl group, furthermore it is a preferably phenyl group.

【0129】

As for heterocyclic group which is displayed with Q, 3 or 10 -member where atom of at least one of N、O or S is included with heterocyclic group of saturated or unsaturated, as for these it is good even with monocycle and, furthermore it is possible to form other ring and fused ring.

【0130】

With unsaturated heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed the preferably、fused ring as heterocyclic group, it is a aromatic heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed more preferably fused ring.

Furthermore with aromatic heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed fused ring which includes preferably nitrogen atom, it is a aromatic heterocyclic group of 5 or 6 members which are possible to have possessed fused ring which particularly preferably nitrogen atom 1 to 4 atom is included.

With preferably、imidazole、pyrazole、pyridine、pyrimidine、pyrazine、pyridazine、triazole、triazine、indole、indazole、purine、thiadiazole、oxadiazole、quinoline、phthalazine、naphthyridine、quinoxaline、quinazoline、cinnoline、pteridine、acridine、phenanthroline、phenazine、tetrazole、thiazole、

ン、シンノリン、ブテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、より好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンであり、更に好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾールであり、特に好ましくはピリジン、チアジアゾール、キノリン、ベンズチアゾールである。

## 【0131】

Q で表されるアリール基及びヘテロ環基は -Y-C(X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)(X<sub>3</sub>)の他に置換基を有していても良く、置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子である。

## 【0132】

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及び X<sub>3</sub> は好ましくはハロゲン原子、ハロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環基であり、より好ましくはハロゲン原子、ハロア

oxazole、benzimidazole、benzoxazole、benzthiazole、indolenine、tetrazaindene, with more preferably imidazole、pyridine、pyrimidine、pyrazine、pyridazine、triazole、triazine、thiadiazole、oxadiazole、quinoline、phthalazine、naphthyridine、quinoxaline、quinazoline、cinnoline、tetrazole、thiazole、oxazole、benzimidazole、benzoxazole、benzthiazole、tetrazaindene, furthermore with preferably imidazole、pyridine、pyrimidine、pyrazine、pyridazine、triazole、triazine、thiadiazole、quinoline、phthalazine、naphthyridine、quinoxaline、quinazoline、cinnoline、tetrazole、thiazole、benzimidazole、benzthiazole, it is a particularly preferably pyridine、thiadiazole、quinoline、benzthiazole as heterocyclic ring in this kind of heterocyclic group.

## 【0131】

aryl group and heterocyclic group which are displayed with Q -Y-C are good to other than (X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)(X<sub>3</sub>) having possessed substituent, preferably alkyl group、alkenyl group、aryl group、alkoxy group、aryloxy group、acyloxy group、acyl group、alkoxy carbonyl group、aryloxy carbonyl group, with acyloxy group、acyl amino group、alkoxy carbonyl amino group、aryloxy carbonyl amino group、sulfonyl amino group、sulfamoyl group、carbamoyl group、sulfonyl group、ureido group、phosphoric acid amide group、halogen atom、cyano group、sulfo group、carboxyl group、nitro group、heterocyclic group, with more preferably alkyl group、aryl group、alkoxy group、aryloxy group、acyl group、acyl amino group、alkoxy carbonyl amino group、aryloxy carbonyl amino group、sulfonyl amino group、sulfamoyl group、carbamoyl group、ureido group、phosphoric acid amide group、halogen atom、cyano group、nitro group、heterocyclic group, furthermore with preferably alkyl group、aryl group、alkoxy group、aryloxy group、acyl group、acyl amino group、sulfonyl amino group、sulfamoyl group、carbamoyl group、halogen atom、cyano group、nitro group、heterocyclic group, it is a particularly preferably alkyl group、aryl group、halogen atom as substituent.

## 【0132】

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> preferably halogen atom、haloalkyl group、acyl group、alkoxy carbonyl group、aryloxy carbonyl group, with carbamoyl group、sulfamoyl group、sulfonyl group、heterocyclic group, more preferably halogen atom、haloalkyl group、acyl group、alkoxy carbonyl group,

ルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基であり、更に好ましくはハロゲン原子、トリハロメチル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0133】

Y は-C(=O)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-を表し、好ましくは-SO<sub>2</sub>-である。

【0134】

これらの化合物の具体例を以下にあげる。

【0135】

【化 18】

aryloxy carbonyl group, with sulfonyl group, furthermore with preferably halogen atom, trihalomethyl group, are the particularly preferably halogen atom.

With preferably chlorine atom, bromine atom, iodine atom, furthermore with preferably chlorine atom, bromine atom, it is a particularly preferably bromine atom even in the halogen atom.

【0133】

-C(=O)-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- you display Y, it is a preferably-SO<sub>2</sub>-.

【0134】

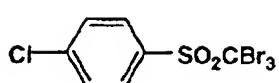
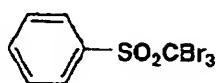
embodiment of these compound is increased below.

【0135】

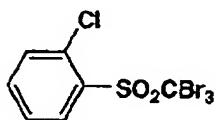
[Chemical Formula 18]

4-1

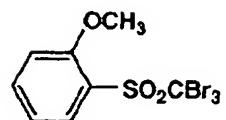
4-2



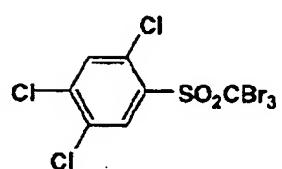
4-3



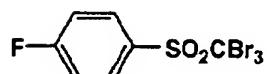
4-4



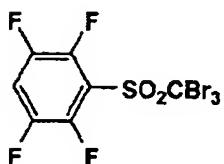
4-5



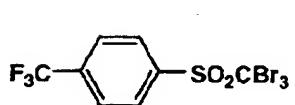
4-6



4-7



4-8



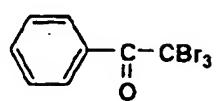
【0136】

【化 19】

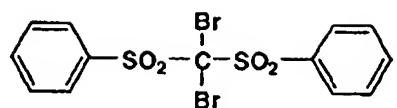
[0136]

### [Chemical Formula 19]

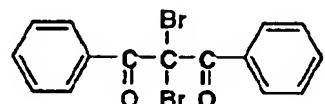
4-9



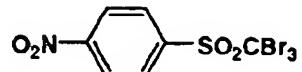
4-10



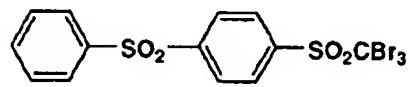
4-11



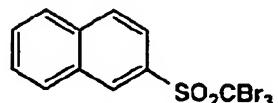
4-12



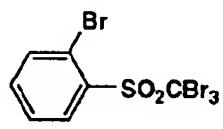
4-13



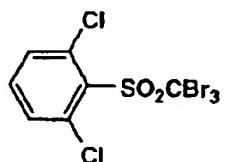
4-14



4-15



4-16



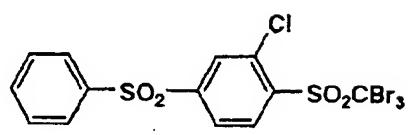
[0137]

[化 20]

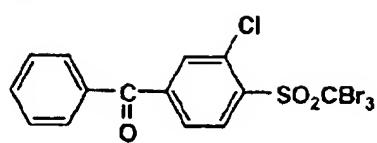
[0137]

[Chemical Formula 20]

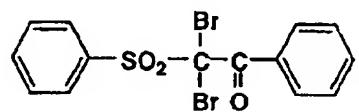
4-17



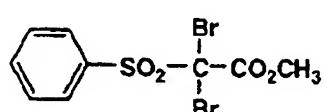
4-18



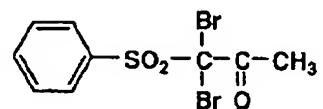
4-19



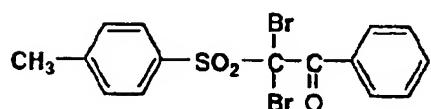
4-20



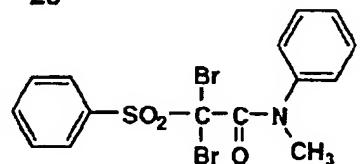
4-21



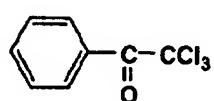
4-22



4-23



4-24



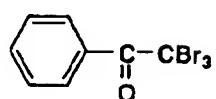
【0138】

【化 21】

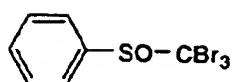
[0138]

[Chemical Formula 21]

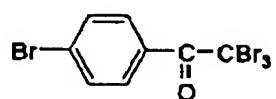
4-25



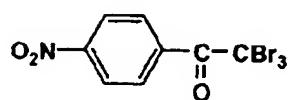
4-26



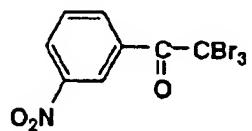
4-27



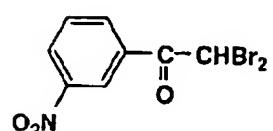
4-28



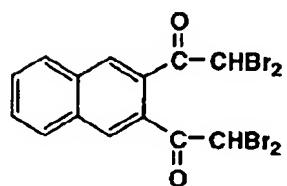
4-29



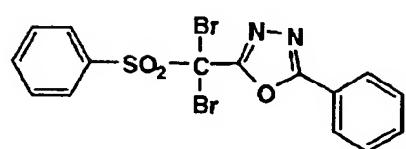
4-30



4-31



4-32



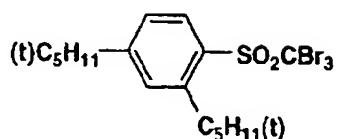
【0139】

【化 22】

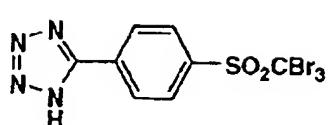
[0139]

[Chemical Formula 22]

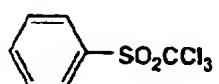
4-33



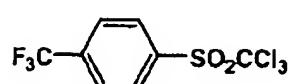
4-34



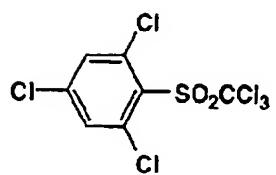
4-35



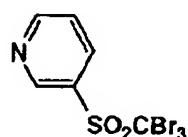
4-36



4-37



4-38



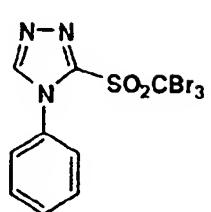
【0140】

【化 23】

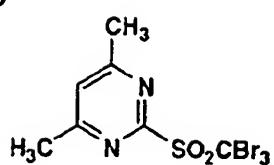
[0140]

[Chemical Formula 23]

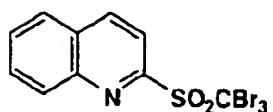
4-39



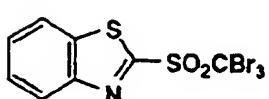
4-40



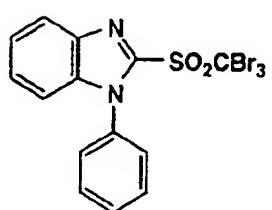
4-41



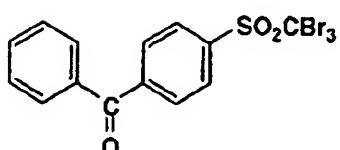
4-42



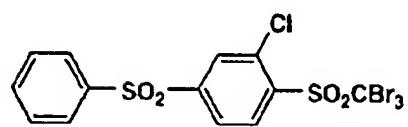
4-43



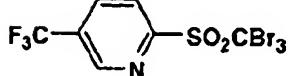
4-44



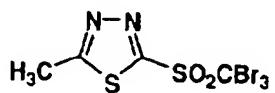
4-45



4-46



4-47



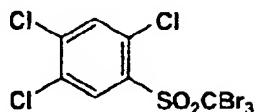
【0141】

【化 24】

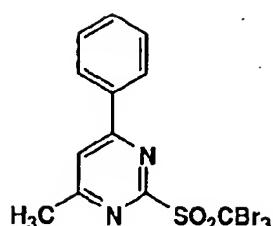
[0141]

[Chemical Formula 24]

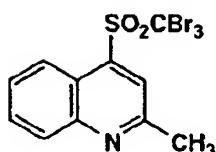
4-48



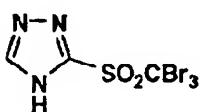
4-49



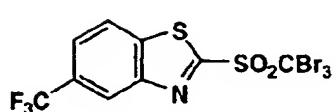
4-50



4-51



4-52



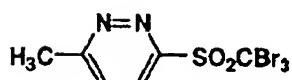
4-53



4-54



4-55



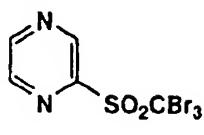
【0142】

【化 25】

【0142】

【Chemical Formula 25】

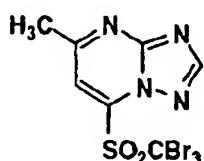
4-56



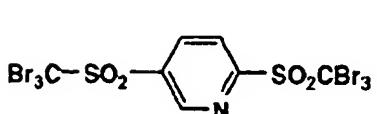
4-57



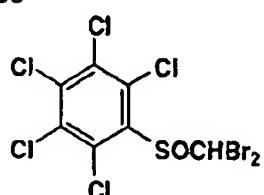
4-58



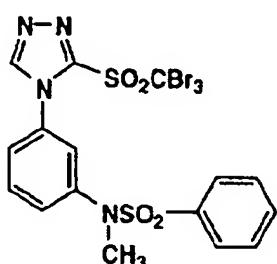
4-59



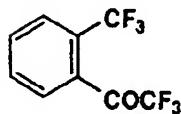
4-60



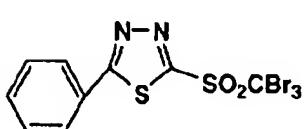
4-61



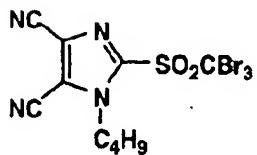
4-62



4-63



4-64



## 【0143】

これらの化合物の添加量は、実質的にハロゲン化銀の生成によるプリントアウト銀の増加が問題にならない範囲が好ましく、前記活性ハロゲンラジカルを生成しない化合物に対する比率で、最大 150%以下、更に好ましくは 100%以下である。

## 【0144】

活性ラジカルを生成する化合物は前述したように熱現像感光層中の還元剤を不活性化し感光

## 【0143】

With ratio for compound where as for addition quantity of these compound, range where with formation of silver halide increase of print out silver does not become substantially problem is desirable, does not form the aforementioned activity halogen radical, maximum 150 % or less, furthermore it is a preferably 100 % or less.

## 【0144】

As mentioned earlier, reductant in thermal developing photosensitive layer inactivation it does the compound which

材料の保存性を大幅に向上させるが、上記の活性ラジカルにより失活せしめられる熱現像感光材料に用いる還元剤について以下に詳述する。

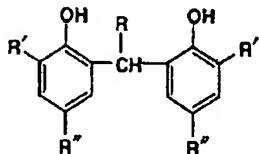
## 【0145】

本発明の熱現像感光材料には内蔵させる好適な還元剤の例は、米国特許第 3,770,448 号、同第 3,773,512 号、同第 3,593,863 号、及び Research Disclosure(以後 RD と略す場合がある)17029 及び 29963 に記載されており、公知の還元剤の中から適宜選択して使用することができるが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2 個以上のフェノール基がアルキレン基または硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等)またはアシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基等)が置換したフェノール基の 2 個以上がアルキレン基または硫黄によって連結されたビスフェノール類、例えば下記の一般式で示される化合物が好ましい。

## 【0146】

## 【化 26】

## 一般式(A)



## 【0147】

式中、R は水素原子、または炭素原子数 1~10 のアルキル基(例えば、イソプロピル、ブチル、2,4,4-トリメチルペンチル)を表し、R' 及び R'' は炭素原子数 1~5 のアルキル基(例えば、メチル、エチル、t-ブチル)を表す。

## 【0148】

一般式(A)で表される化合物の具体例を以下に示す。

ただし、以下の化合物に限定されるものではない。

## 【0149】

## 【化 27】

forms active radical and storage property of photosensitive material greatly improves, but you detail below is done with above-mentioned active radical concerning reductant which is used for photothermographic material which inactivation .

## 【0145】

In photothermographic material of this invention example of preferred reductant which is built in, the U.S. Patent 3,770,448 number, same No. 3,773,512 number, same No. 3,593,863 number, and research Disclosure (From now on RD there are times when you abbreviate. ) can be stated in 17029, and 29963 can select appropriately from midstof reductant of public knowledge and can use, but when aliphatic carboxylic acid silver salt is used for organic silver salt, alkyl group (for example methyl group、ethyl group、propyl group、t-butyl group、cyclohexyl group etc) or compound which is shown with bisphenols、for example below-mentioned General Formula where 2 or more of phenol group which acyl group (for example acetyl group、propanoyl group etc)substitutes are connected with alkylene group or sulfur is desirable in at least one of position where it is adjacent to hydroxy-substituted position of polyphenols、especially phenol group where phenol group of 2 or more is connected with alkylene group or sulfur .

## 【0146】

## 【Chemical Formula 26】

## 【0147】

In Formula, R displays alkyl group (for example isopropyl, butyl, 2,4,4-trimethyl pentyl) of hydrogen atom、or the number of carbon atoms 1~10, R' and R'' display alkyl group (for example methyl, ethyl, t-butyl) of number of carbon atoms 1~5.

## 【0148】

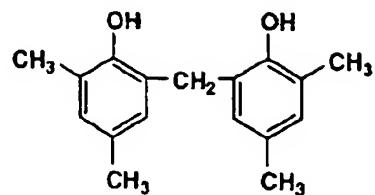
embodiment of compound which is displayed with General Formula (A) is shown below.

However, it is not something which is limited in compound below.

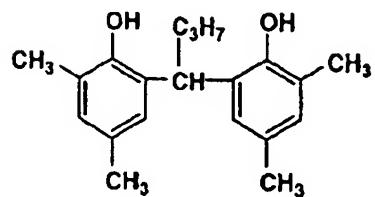
## 【0149】

## 【Chemical Formula 27】

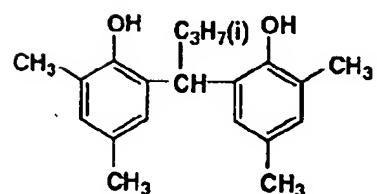
A-1



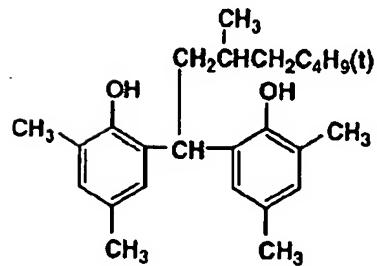
A-2



A-3



A-4



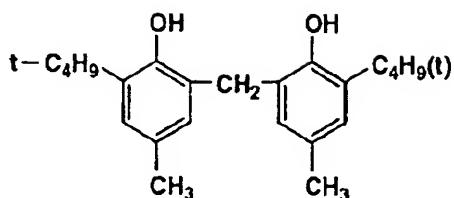
[0150]

[化 28]

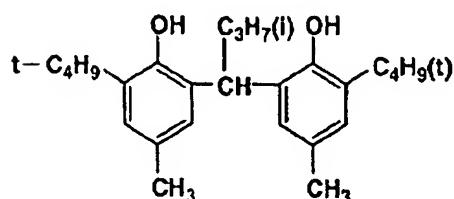
[0150]

[Chemical Formula 28]

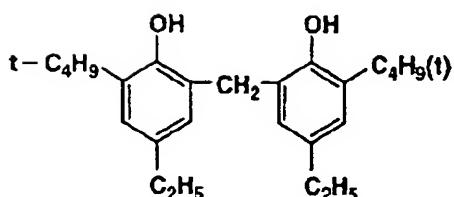
A-5



A-6



A-7



## 【0151】

その他、米国特許第 3,589,903 号、同第 4,021,249 号若しくは英国特許第 1,486,148 号各明細書及び特開昭 51-51933 号、同 50-36110 号、同 50-116023 号、同 52-84727 号若しくは特公昭 51-35727 号公報に記載されたポリフェノール化合物、例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル等の米国特許第 3,672,904 号明細書に記載されたビスナフトール類、更に、例えば、4-ベンゼンスルホニアミドフェノール、2-ベンゼンスルホニアミドフェノール、2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホニアミドフェノール、4-ベンゼンスルホニアミドナフトール等の米国特許第

## 【0151】

In addition, U.S. Patent 3,589,903 number, same No. 4,021,249 number or English Patent No. 1,486,148 number each specification and Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-51933 number, same 50-36,110, same 50-116023, same is stated polyphenol chemical compound which, screw naphthol, which is stated in for example 2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl, 6,6'-dibromo-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl or other U.S. Patent 3,672,904 specification furthermore, also sulfonamide phenol or kindof sulfonamide naphthol which is stated in for example 4- benzenesulfonamide phenol, 2-benzenesulfonamide phenol, 2,6-dichloro-4-benzenesulfonamide phenol, 4- benzenesulfonamide

3,801,321号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノールまたはスルホンアミドナフトール類も挙げることができる。

## 【0152】

前記一般式(A)で表される化合物を始めとする還元剤の使用量は好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^2 \sim 10$ モル、特に $1 \times 10^2 \sim 1.5$ モルである。

## 【0153】

本発明の熱現像感光材料は感光性ハロゲン化銀、有機銀塩を含んでいる。

本発明の熱現像感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩1モル当り0.05モル乃至10モル好ましくは0.1モル乃至3モルが適当である。

又この量の範囲内において、上述した還元剤は2種以上併用されてもよい。

本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

## 【0154】

本発明における感光性ハロゲン化銀には分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。

分光増感色素としてシアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。

例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。

本発明に使用される有用な増感色素は例えばRD17643 IV-A項(1978年12月p.23)、同18431X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

naphthol or other U.S. Patent 3,801,321 specification is listed 52 - 84727 or to the Japan Examined Patent Publication Sho 5 1- 35727 disclosure.

## 【0152】

amount used of reductant which begins compound which is displayed withaforementioned General Formula (A ) is preferably silver per mole  $1 \times 10^2 \sim 10$  mole, especially  $1 \times 10^2 \sim 1.5$  mole.

## 【0153】

photothermographic material of this invention includes photosensitive silver halide, organic silver salt.

Quantity of reductant which is used for photothermographic material of this invention changes with kind, other additive of organic silver salt and reductant, but the organic silver salt per mole 0.05 mole to 10 mole preferably 0.1 mole to 3 mole is suitable generally.

In addition reductant which description above is done 2 kinds or more maybe jointly used in inside range of this quantity.

Regarding to this invention, adding and mixing doing aforementioned reductant in photosensitive emulsion solution which consists of photosensitive silver halide and organic silver salt particle and solvent immediately before coating fabric, one which coating fabric is done, are times when photographic performance fluctuation is desirable small with the residence time .

## 【0154】

spectral sensitizing pigment adsorbing into photosensitive silver halide in this invention, itadministers spectral sensitizing, it is desirable densely.

cyanine dye, merocyanine dye, complex cyanine dye, complex merocyanine dye, holopolar cyanine dye, styryl dye, hemicyanine dye, oxonol dye, hemioxonol dye etc can be used as spectral sensitizing pigment.

You can use sensitizing dye which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 159841 number, same 60- 140335, same 63 - 231,437, same 63 - 259651, same 63 - 304242, same63 - 15245, U.S. Patent 4,639,414 number, same No. 4,740,455 number, same No. 4,741,966 number, the same No. 4,751,175 number and same No. 4,835,096 number.

useful sensitizing dye which is used for this invention for example RD17643 IV-Item A (1978 December p.23 ), in same 18,431 X section (1978 August p.437 ) statement or is stated in literature which quotation is done.

特に各種レーザイメージャーやスキャナーの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましい。

例えば特開平 9-34078 号、同 9-54409 号、同 9-80679 号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0155】

有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核及びイミダゾール核等の塩基性核を有するシアニン色素である。

有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核及びピラゾロン核等の酸性核も含む。

【0156】

本発明においては、特に赤外に分光感度を有する増感色素を用いることが好ましい。

本発明において、好ましく用いられる赤外分光増感色素としては、例えば、米国特許第 4,536,473 号、同第 4,515,888 号、同第 4,959,294 号等に開示されている赤外分光増感色素が挙げられる。

【0157】

本発明において使用される省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物をいう。

この低減化の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。

ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。

【0158】

省銀化剤としては、下記一般式[H]で表されるヒドラジン誘導体化合物、下記一般式(G)で表せるビニル化合物、下記一般式(P)で表される 4 級オニウム化合物等が好ましい例として挙げられる。

It is desirable to use sensitizing dye which possesses especially various laser imager and spectrum sensitivity which is suited for spectral characteristic of light source of scanner.

for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-34078 number, same 9 - is stated it can use 54409, same in 9 - 80679 compound which desirably.

[0155]

useful cyanine dye is cyanine dye which possesses for example thiazoline nucleus, oxazoline nucleus, pyrrolidine nucleus, pyridine nucleus, oxazole nucleus, thiazole nucleus, selenazole nucleus and imidazole nucleus or other basic nucleus.

Desirable ones thiohydantoin nucleus, rhodanine nucleus, oxazolidine dion nucleus, thiazoline dion nucleus, barbituric acid nucleus, thiazolinone nucleus, malononitrile nucleus and pyrazolone nucleus or other acidic nucleus include with useful merocyanine dye inaddition to above-mentioned basic nucleus.

[0156]

Regarding to this invention, it uses sensitizing dye which possesses spectrum sensitivity in especially infrared it is desirable densely.

Regarding to this invention, you can list infrared spectral sensitizing pigment which is disclosed in for example U.S. Patent 4,536,473 number, same No. 4,515,888 number and same No. 4,959,294 number etc as infrared spectral sensitizing pigment which is used desirably.

[0157]

Regarding to this invention, economical silver conversion agent which is used silver amount which is necessary in order to obtain fixed silver image density is compound which reduction it can do.

action mechanism of this reduction is thought various, but covering power of the development silver compound which possesses function which improves is desirable.

Here, covering power of development silver is optical density of per unit of silver.

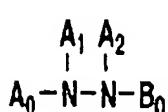
[0158]

As economical silver conversion agent, it is listed such as the quaternary onium compound which is displayed with vinyl compound, below-mentioned General Formula (P) which is displayed with hydrazine derivative compound, below-mentioned General Formula (G) which is displayed with below-mentioned General Formula "H" is desirable as the example where.

【0159】

【化 29】

一般式 [H]



【0159】

[Chemical Formula 29]

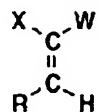
【0160】

【化 30】

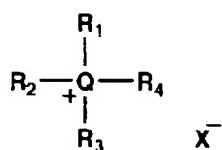
一般式(G)

【0160】

[Chemical Formula 30]



一般式(P)



【0161】

一般式[H]において、式中、 $A_0$  はそれぞれ置換基を有してもよい脂肪族基、芳香族基、複素環基または $G_0-D_0$  基を、 $B_0$  はブロッキング基を表し、 $A_1$ 、 $A_2$  はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基、スルホニル基またはオキザリル基を表す。

ここで、 $G_0$  は $-CO$ - 基、 $-COCO$ - 基、 $-CS$ - 基、 $-C(=NG_1D_1)$ - 基、 $-SO$ - 基、 $-SO_2$ - 基または $-P(O)(G_1D_1)$ - 基を表し、 $G_1$  は単なる結合手、 $-O$ - 基、 $-S$ - 基または $-N(D_1)$ - 基を表し、 $D_1$  は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表し、分子内に複数の  $D_1$  が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。

$D_0$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。

好みの  $D_0$  としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

【0161】

In General Formula "H", in Formula, as for  $A_0$  aliphatic group、aromatic group、heterocyclic group which ispossible to possess substituent respectively or  $-G_0-D_0$  basis,  $B_0$  displays blocking basis, as for  $A_1$ 、 $A_2$  together hydrogen atom、or one sidebeing hydrogen atom, as for other displays acyl group、sulfonyl group or oxalyl basis.

Here,  $G_0$  -CO-, -COCO- basis, -cs- basis, -C ( $=NG_1D_1$ ) - basis, -SO- basis, -SO<sub>2</sub>- basis or -P (O) (G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>) - displays basis, G<sub>1</sub> simple bond、-O- group、-S- basis or -N (D<sub>1</sub>) - displays basis, D<sub>1</sub> displays the aliphatic group、aromatic group、heterocyclic group or hydrogen atom, when D<sub>1</sub> of plural exists in intramolecular,those being same, are possible to differ.

$D_0$  displays hydrogen atom、aliphatic group、aromatic group、heterocyclic group、amino group、alkoxy group、aryloxy group、alkyl thio group、aryl thio group.

As desirable  $D_0$ , you can list hydrogen atom、alkyl group、alkoxy group、amino group etc.

## 【0162】

一般式[H]において、 $A_0$ で表される脂肪族基は、好ましくは炭素数1~30のものであり、特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基が挙げられ、これらは更に適当な置換基(例えば、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホキシ基、スルホニアミド基、スルファモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基等)で置換されていてもよい。

## 【0163】

一般式[H]において、 $A_0$ で表される芳香族基は、単環または縮合環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環またはナフタレン環が挙げられ、 $A_0$ で表される複素環基としては、単環または縮合環で窒素、硫黄、酸素原子から選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む複素環が好ましく、例えばピロリジン環、イミダゾール環、テトラヒドロフラン環、モルホリン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。

$A_0$ の芳香族基、複素環基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基は置換基を有していてもよい。

$A_0$ として、特に好ましいものはアリール基及び-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub>基である。

## 【0164】

又、一般式[H]において、 $A_0$ は耐拡散基またはハロゲン化銀吸着基を、少なくとも一つ含むことが好ましい。

耐拡散基としては、カプラー等の不動性写真用添加剤にて常用されるバラスト基が好ましく、バラスト基としては、写真的に不活性であるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等が挙げられ、置換基部分の炭素数の合計は8以上であることが好ましい。

## 【0165】

一般式[H]において、ハロゲン化銀吸着促進基としては、チオ尿素、チオウレタン基、メルカブト基、チオエーテル基、チオン基、複素環基、チオアミド複素環基、メルカブト複素環基或いは特開昭64-90439号に記載の吸着基等が挙げられる。

## [0162]

In General Formula "H", as for aliphatic group which is displayed with  $A_0$ , with those of preferably carbon number 1~30, alkyl group of straight chain, branched or cyclic of especially carbon number 1~20 to be desirable, be able to list for example methyl group, ethyl group, t-butyl group, octyl group, cyclohexyl group, benzyl group, as for these furthermore with suitable substituent (for example aryl group, alkoxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group, sulfoxyl group, sulfonamide group, sulfamoyl group, acyl amino group, ureido group etc) optionally substitutable.

## [0163]

In General Formula "H", as for aromatic group which is displayed with  $A_0$ , aryl group of monocycle or fused ring is desirable, you can list the for example benzene ring or naphthalene ring, heterocycle which includes heteroatom of at least one which with the monocycle or fused ring is chosen from nitrogen, sulfur, oxygen atom as heterocyclic group which is displayed with  $A_0$ , is desirable, can list for example pyrrolidine ring, imidazole ring, tetrahydrofuran ring, morpholine ring, pyridine ring, pyrimidine ring, quinoline ring, thiazole ring, benzothiazole ring, thiophene ring, furan ring.

aromatic group, heterocyclic group of  $A_0$  and -G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub> as for basis optionally substituted.

As  $A_0$ , especially desirable ones aryl group and -G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub> are basis.

## [0164]

In also, General Formula "H",  $A_0$  at least one includes scattering resistance basis or silver halide adsorption basis, it is desirable densely.

As scattering resistance basis, ballast group which is regularly used with coupler or other immobile photograph additive is desirable, you can list alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, alkoxy group, phenyl group, phenoxy group, alkyl phenoxy group etc which is a inactivity in photographic as ballast group, total of carbon number of substituent part is 8 or more, is desirable densely.

## [0165]

In General Formula "H", as silver halide adsorption promoting group, you can list the adsorption basis etc which is stated in thiourea, thio urethane group, mercapto group, thioether group, thione group, heterocyclic group, thioamide heterocyclic group, mercapto heterocyclic group or Japan Unexamined Patent Publication Showa 64-90439 number.

## [0166]

一般式[H]において、B<sub>0</sub> はブロッキング基を表し、好ましくは-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub> 基であり、G<sub>0</sub> は-CO-基、-COCO-基、-CS-基、-C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基、-SO-基、-SO<sub>2</sub>-基または-P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)-基を表す。

好ましい G<sub>0</sub> としては-CO-基、-COCO-基が挙げられ、G<sub>1</sub> は単なる結合手、-O-基、-S-基または-N(D<sub>1</sub>)-基を表し、D<sub>1</sub> は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表し、分子内に複数の D<sub>1</sub> が存在する場合、それらは同じであっても異なってもよい。

D<sub>0</sub> は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表し、好ましい D<sub>0</sub> としては水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基等が挙げられる。

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基(アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、トルエンスルホニル基等)、またはオキザリル基(エトキザリル基等)を表す。

## [0167]

更に好ましいヒドラジン誘導体は、下記一般式(H-1)、(H-2)、(H-3)、(H-4)で表される。

## [0168]

## 【化31】

## [0166]

In General Formula "H", B<sub>0</sub> displays blocking basis, in preferably-G<sub>0</sub>-D<sub>0</sub> basis, the G<sub>0</sub>-CO-, -COCO- basis, -CS- basis, -C(=NG<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)- basis, -SO- basis, -SO<sub>2</sub>- basis or -P(O)(G<sub>1</sub>D<sub>1</sub>)- displays basis.

-CO-, -COCO- you can list basis as desirable G<sub>0</sub>, G<sub>1</sub> simple bond, -O- group, -S- basis or -N(D<sub>1</sub>)- displays basis, D<sub>1</sub> displays the aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group or hydrogen atom, when D<sub>1</sub> of plural exists in intramolecular, those being same, are possible to differ.

D<sub>0</sub> displays hydrogen atom, aliphatic group, aromatic group, heterocyclic group, amino group, alkoxy group, aryloxy group, alkyl thio group, aryl thio group, can list hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, amino group etc as desirable D<sub>0</sub>.

As for A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> together hydrogen atom, or one side being hydrogen atom, as for other acyl group (acetyl group, trifluoroacetyl basis and benzoyl group etc), sulfonyl group (methane sulfonyl group, toluene sulfonyl group etc), or oxalyl basic (jp7 キ the jp9 jp11 basis etc) is displayed.

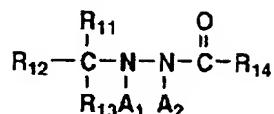
## [0167]

Furthermore desirable hydrazine derivative, below-mentioned General Formula (H-1), (H-2), (H-3), is displayed with (H-4).

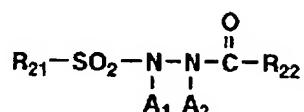
## [0168]

## [Chemical Formula 31]

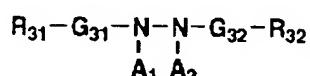
## 一般式(H-1)



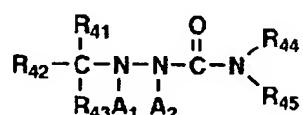
## 一般式(H-2)



## 一般式(H-3)



## 一般式(H-4)



## 【0169】

一般式(H-1)において、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> はそれぞれ独立に置換もしくは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表すが、アリール基として具体的には、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。

ヘテロアリール基として、具体的にはトリアゾール残基、イミダゾール残基、ピリジン残基、フラン残基、チオフェン残基等が挙げられる。

また、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> はそれぞれ任意の連結基を介して結合してもよい。

R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> が置換基を有する場合、その置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ヒドロキシル基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ

## [0169]

In General Formula (H-1), concretely, you can list for example phenyl, p- methylphenyl, naphthyl etc as for the R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub> substituted or unsubstituted aryl group or heteroaryl group is displayed in the respective independence but, as aryl group.

As heteroaryl group, you can list triazole residue、imidazole residue、pyridine residue、furan residue、thiophene residue etc concretely.

In addition, through connecting group of respective option, it is possible to connect R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub>.

When R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> and R<sub>13</sub> have substituent, heterocyclic group、hydroxyl group、alkoxy group which includes nitrogen atom which for example alkyl group、alkenyl group、alkynyl group、aryl group、heterocyclic group、quaternization is done (Basis which repeatedly includes ethylene oxy group or propylene oxy group unit is included.), you can list aryloxy group、acyloxy group、acyl group、alkoxy carbonyl group、aryloxy carbonyl group and ammonium group.

カルボニル基、カルバモイル基、ウレタン基、カルボキシル基、イミド基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレア基、チオウレア基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニウム基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、メルカプト基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレア基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルカルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、リン酸アミド基等が挙げられる。

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ として、好ましくはいずれもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくは $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ のいずれもが無置換のフェニル基である。

#### 【0170】

$R_{14}$ はヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基を表すが、ヘテロアリールオキシ基として、具体的にはピリジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イミダゾリルオキシ基等が挙げられる。

ヘテロアリールチオ基として、具体的にはピリジルチオ基、ピリミジルチオ基、インドリルチオ基、ベンゾチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基等が挙げられる。

$R_{14}$ として、好ましくはピリジルオキシ基、チエニルオキシ基である。

#### 【0171】

$A_1$ 、 $A_2$ はともに水素原子、または一方が水素原子で他方はアシル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等)、スルホニル基(メタンスルホニル、トルエンスルホニル等)またはオキザリル基(エトキザリル等)を表す。

好ましくは  $A_1$ 、 $A_2$ ともに水素原子の場合である。

#### 【0172】

一般式(H-2)において、 $R_{21}$ は置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を表すが、アルキル基として、具体的にはメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルエリ

(alkyl, aryl, or heterocyclic ring) thio group, mercapto group, (alkyl or aryl) sulfonyl group, (alkyl or aryl) sulfinyl group, sulfo group, sulfamoyl group, acyl sulfamoyl group, (alkyl or aryl) sulfonyl ureido group, (alkyl or aryl) sulfonyl carbamoyl group, halogen atom, cyano group, nitro group, phosphoric acid amide group etc of carbamoyl group, urethane group, carboxyl group, imido group, amino group, carbon amide group, sulfonamide group, ureido group, thio ureido group, sulfamoyl amino group, semicarbazide group, thiosemicarbazide group, hydrazino group, quaternary as substituent.

As  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$ , preferably in each case with substituted or unsubstituted phenyl group, in each case of more preferably  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$  is unsubstituted phenyl group.

#### 【0170】

As for  $R_{14}$  heteroaryloxy group, heteroaryl thio group is displayed you can list pyridyloxy group, pyrimidyl oxy group, indolyloxy group, benzo thiazolyloxy group, benzimidazolyl oxy basis and furyloxy group, thienyloxy group, pyrazolyloxy group, imidazolyl oxy group etc concretely, but as heteroaryloxy group.

As heteroaryl thio group, you can list pyridyl thio group, pyrimidyl thio group, indolyl thio group, benzo thiazolyl thio group, benzimidazolyl thio group, furil thio group, thienyl thio group, pyrazolyl thio group, imidazolyl thio group etc concretely.

As  $R_{14}$ , it is a preferably pyridyloxy group, thienyloxy group.

#### 【0171】

As for  $A_1$ 、 $A_2$  together hydrogen atom, or one side being hydrogen atom, as for other acyl group (acetyl, trifluoroacetyl, benzoyl etc), sulfonyl group (methane sulfonyl, toluene sulfonyl etc) or oxalyl basic (工 jp7 キ the jp9 jp11 etc) is displayed.

Both preferably  $A_1$ 、 $A_2$  in case of hydrogen atom is.

#### 【0172】

In General Formula (H-2), as for  $R_{21}$  substituted or unsubstituted alkyl group, aryl group or heteroaryl group is displayed you can list methyl group, ethyl group, *t*-butyl group, 2-octyl group, cyclohexyl group, benzyl group, diphenylmethyl group etc concretely, but as alkyl group.

メチル基等が挙げられる。

アリール基及びヘテロアリール基として、具体的には  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  と同様のものが挙げられる。

また、 $R_{21}$  が置換基を有する場合の置換基の具体的な例としては、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  の置換基と同様のものが挙げられる。

$R_{21}$  として好ましくはアリール基またはヘテロアリール基であり、特に好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基である。

#### 【0173】

$R_{22}$  は水素、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基を表すが、アルキルアミノ基として、具体的にはメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等が挙げられる。

アリールアミノ基としてはアニロ基、ヘテロアリール基としてはチアゾリルアミノ基、ベンズイミダゾリルアミノ基、ベンズチアゾリルアミノ基等が挙げられる。

$R_{22}$  として、好ましくはジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である。

$A_1$ 、 $A_2$  は一般式(H-1)で記載した  $A_1$ 、 $A_2$  と同様である。

#### 【0174】

一般式(H-3)において、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$  は一価の置換基を表すが、一価の置換基としては、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  の置換基として挙げられた、基が挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アミノ基が挙げられる。

更に好ましくはアリール基またはアルコキシ基である。

特に好ましいのは、 $R_{31}$  と  $R_{32}$  の少なくとも一つが tert-ブキシ基であるものであり、別の好ましい構造は、 $R_{31}$  がフェニル基のとき、 $R_{32}$  が tert-ブキシ基である。

#### 【0175】

$G_{31}$ 、 $G_{32}$  は-CO-基、-COCO-基、-C(=S)-、スルホニル基、スルホキシ基、-P(=O) $R_{33}$ -基またはイミノメチレン基を表し、 $R_{33}$  はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表す。

As aryl group and heteroaryl group, concretely you can list those which are similar to  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$ .

In addition, you can list those which are similar to substituent of the  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$  as concrete example of substituent when  $R_{21}$  has the substituent.

With preferably aryl group or heteroaryl group, it is a particularly preferably substituted or unsubstituted phenyl group as  $R_{21}$ .

#### 【0173】

As for  $R_{22}$  hydrogen、alkyl amino group、aryl amino group、heteroaryl amino group is displayed you can list methylamino group、ethylamino group、propyl amino group、butyl amino group、dimethylamino group、diethyl aminobase and ethyl methylamino group etc concretely, but as alkyl amino group.

You can list thiazolyl amino group、benzimidazolyl amino group、benz thiazolyl amino group etc as anilino group、heteroaryl group as aryl amino group.

As  $R_{22}$ , it is a preferably dimethylamino group or diethylamino group.

$A_1$ 、 $A_2$  is similar to  $A_1$ 、 $A_2$  which is stated with General Formula (H-1).

#### 【0174】

In General Formula (H-3), as for  $R_{31}$ 、 $R_{32}$  substituent of monovalent is displayed, but as substituent of monovalent, it was listed you can list basis, as substituent of  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and  $R_{13}$ , but you can list preferably、alkyl group、aryl group、heteroaryl group、alkoxy group、amino group.

Furthermore it is a preferably aryl group or a alkoxy group.

As for especially being desirable, being something where at least one of  $R_{31}$  and  $R_{32}$  is t- butoxy group, as for another desirable structure, when  $R_{31}$  is phenyl group,  $R_{32}$  is t- butoxy group.

#### 【0175】

$G_{31}$ 、 $G_{32}$  -CO-、-COCO- basis、-C(=S)-, displays sulfonyl group、sulfoxyl group、-P(=O)  $R_{33}$ - basis or imino methylene group,  $R_{33}$  displays alkyl group、alkenyl group、alkynyl group、aryl group、alkoxy group、alkenyl oxy group、alkynyl oxy group、aryloxy group、amino group.

但し、 $G_{31}$  がスルホニル基のとき、 $G_{32}$  はカルボニル基ではない。

$G_{31}$ 、 $G_{32}$  として、好ましくは-CO-基、-COCO-基、スルホニル基または-CS-であり、より好ましくは互いに-CO-基または互いにスルホニル基である。

$A_1$ 、 $A_2$  は一般式(H-1)で記載した  $A_1$ 、 $A_2$  と同様である。

【0176】

一般式(H-4)において、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及び  $R_{43}$  は、一般式(H-1)における  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  と同義である。

$R_{41}$ 、 $R_{42}$  及び  $R_{43}$  として好ましくはいずれもが置換もしくは無置換のフェニル基であり、より好ましくは  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及び  $R_{43}$  のいずれもが無置換のフェニル基である。

$R_{44}$ 、 $R_{45}$  は無置換または置換アルキル基を表すが、具体的な例としてはメチル基、エチル基、t-ブチル基、2-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。

$R_{44}$ 、 $R_{45}$  として好ましくは互いにエチル基である。

$A_1$ 、 $A_2$  は一般式(H-1)で記載した  $A_1$ 、 $A_2$  と同様である。

【0177】

以下に、本発明の一般式(H-1)~(H-4)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0178】

【化 32】

However, when  $G_{31}$  is sulfonyl group,  $G_{32}$  is not carbonyl group.

As  $G_{31}$ 、 $G_{32}$ , preferably-CO- basis, -COCO- basis and sulfonyl group or with -cs-, more preferably -CO- basis or it is a sulfonyl group mutually mutually.

$A_1$ 、 $A_2$  is similar to  $A_1$ 、 $A_2$  which is stated with General Formula (H-1).

【0176】

In General Formula (H-4), as for  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  and  $R_{43}$ ,  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  and the  $R_{13}$  in General Formula (H-1) and it is synonymous.

preferably in each case with substituted or unsubstituted phenyl group, in each case of more preferably  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  and the  $R_{43}$  is unsubstituted phenyl group as  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  and  $R_{43}$ .

As for  $R_{44}$ 、 $R_{45}$  unsubstituted or substituted alkyl group is displayed you can list the methyl group, ethyl group, t-butyl group, 2-octyl group, cyclohexyl group, benzyl group, diphenylmethyl group etc, but as concrete example.

preferably it is a ethyl group mutually as  $R_{44}$ 、 $R_{45}$ .

$A_1$ 、 $A_2$  is similar to  $A_1$ 、 $A_2$  which is stated with General Formula (H-1).

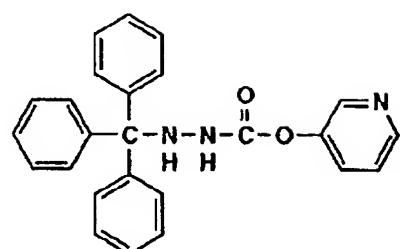
【0177】

Below, General Formula of this invention (H-1) - embodiment of compound which is displayed with (H-4) is listed, but this invention is not something which is limited in these.

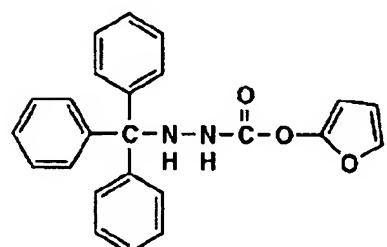
【0178】

【Chemical Formula 32】

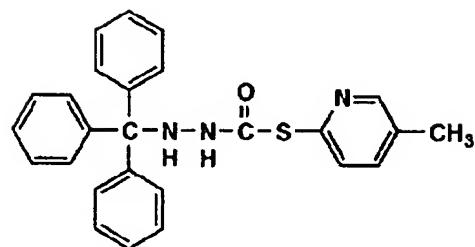
H-1-1



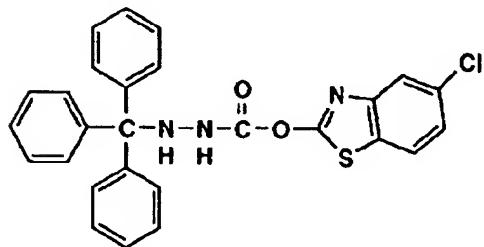
H-1-2



H-1-3



H-1-4



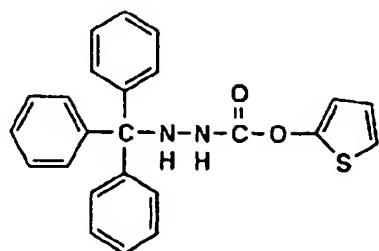
【0179】

【化 33】

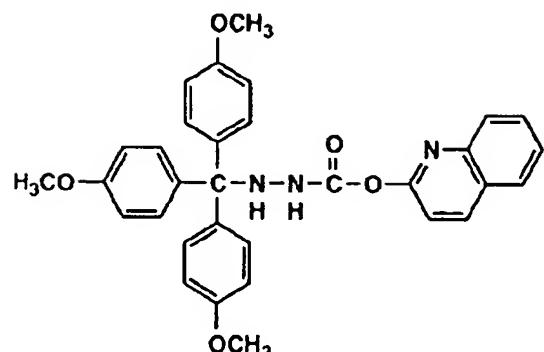
[0179]

[Chemical Formula 33]

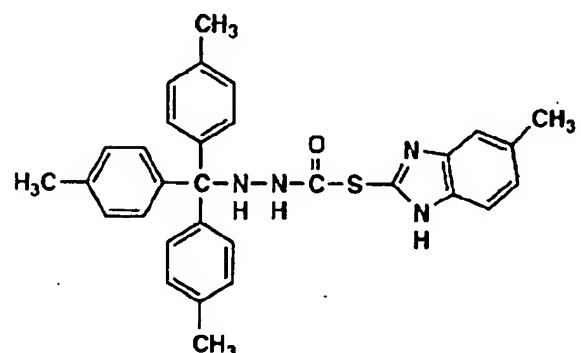
H-1-5



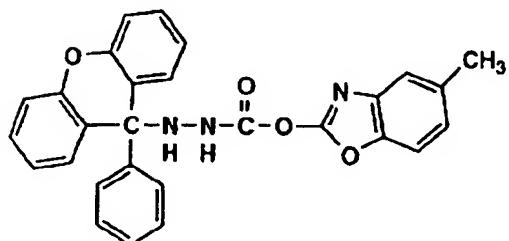
H-1-6



H-1-7



H-1-8



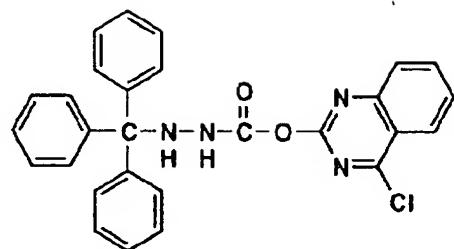
【0180】

【化 34】

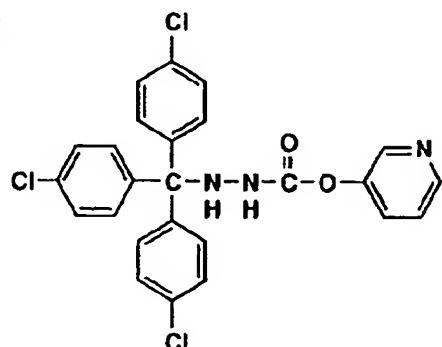
【0180】

[Chemical Formula 34]

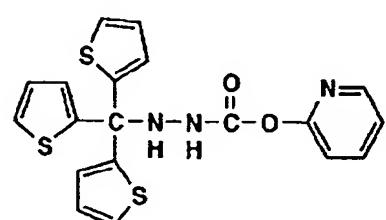
H-1-9



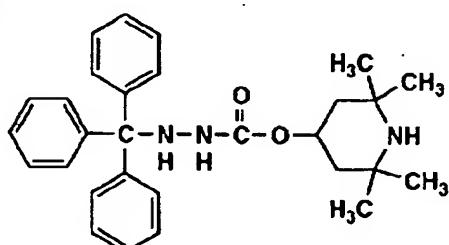
H-1-10



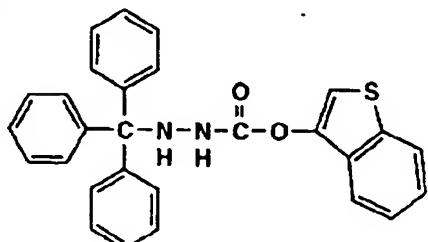
H-1-11



H-1-12



H-1-13



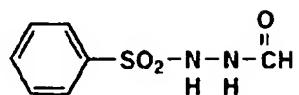
[0181]

【化 35】

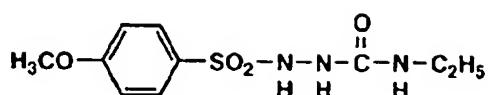
[0181]

### [Chemical Formula 35]

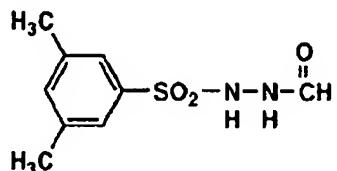
H-2-1



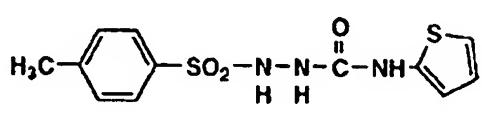
H-2-2



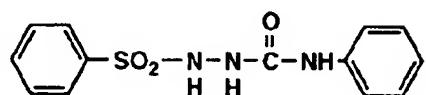
H-2-3



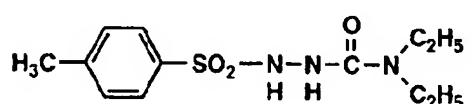
H-2-4



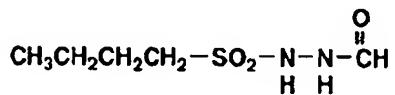
H-2-5



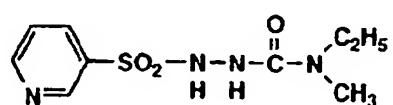
H-2-6



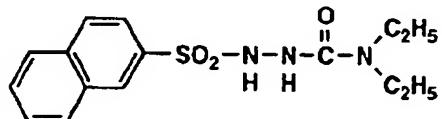
H-2-7



H-2-8



H-2-9



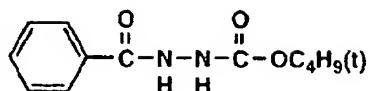
[0182]

【化 36】

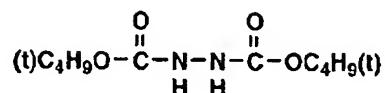
[0182]

### [Chemical Formula 36]

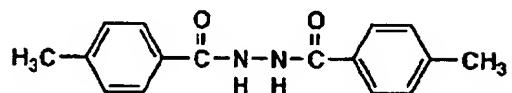
H-3-1



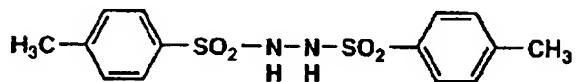
H-3-2



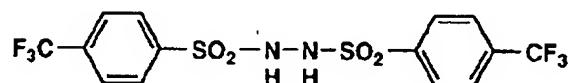
H-3-3



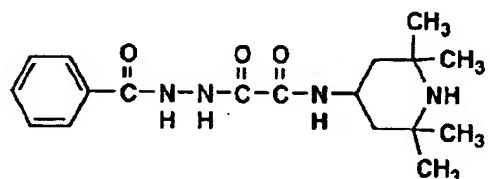
H-3-4



H-3-5



H-3-6



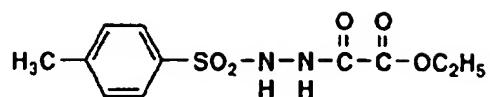
[0183]

【化 37】

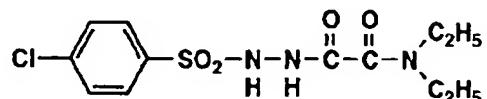
[0183]

[Chemical Formula 37]

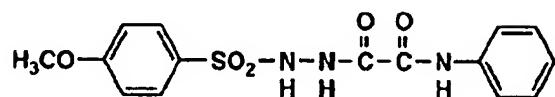
H-3-7



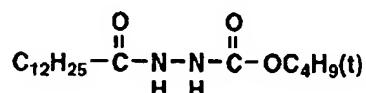
H-3-8



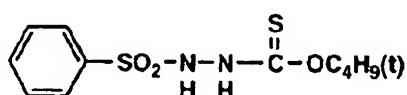
H-3-9



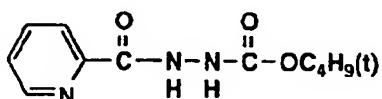
H-3-10



H-3-11



H-3-12



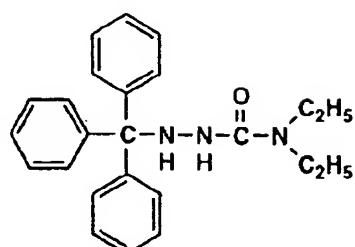
【0184】

【化 38】

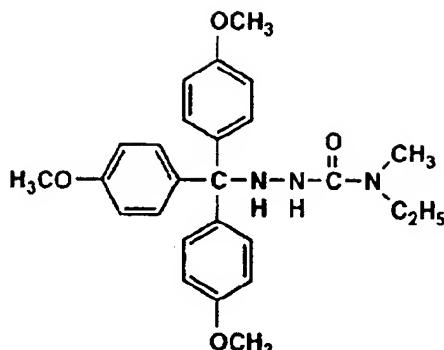
【0184】

【Chemical Formula 38】

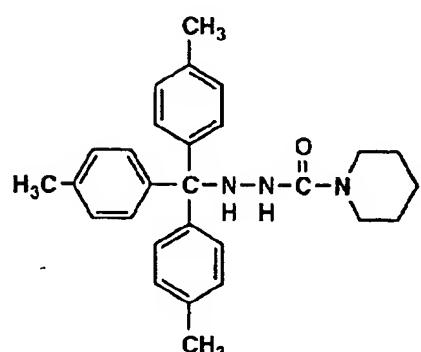
H-4-1



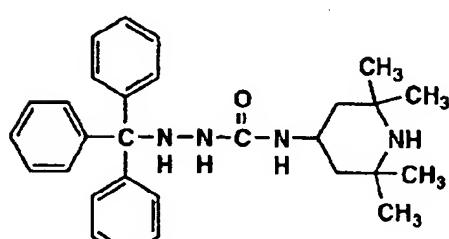
H-4-2



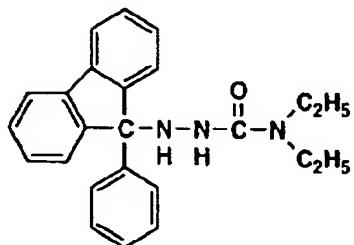
H-4-3



H-4-4



H-4-5



## 【0185】

これら本発明の一般式(H-1)～(H-4)で表される化合物は、公知の方法により容易に合成することができる。

例えば、米国特許第5,464,738号、同5,496,695号を参考にして合成することができる。

## 【0186】

その他に好ましく用いることのできるヒドラジン誘導体は、米国特許第5,545,505号カラム

## [0185]

General Formula of these this invention (H-1) - it can synthesize compound which is displayed with (H-4), easily with known method.

for example U.S. Patent 5,464,738 number, it can synthesize same 5,496,695 in reference.

## [0186]

In addition hydrazine derivative which can use desirably is compound 1~12 which is stated in compound H-1~H-29,

11~20 に記載の化合物 H-1~H-29、米国特許第 5,464,738 号カラム 9~11 に記載の化合物 1~12 である。

これらのヒドラジン誘導体は公知の方法で合成することができる。

【0187】

一般式(G)において、X は電子吸引性基を表し、W は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、チオスルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基、N-スルホニルイミノ基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモニウム基を表す。

【0188】

R はハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等)、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基(例えば、ピロリジノ基)、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基(5~6 員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等)、ウレド基、スルホニアミド基を表す。

X と W、X と R は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。

X と W が形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペンタジオン、 $\beta$ -ケトラクトン、 $\beta$ -ケトラクタム等が挙げられる。

【0189】

一般式(G)について更に説明すると、X の表す電子吸引性基とは、置換基定数  $\sigma_p$  が正の値をとりうる置換基のことである。

U.S. Patent 5,464,738 number column 9~11 which is stated in U.S. Patent 5,545,505 number column 11~20.

It can synthesize these hydrazine derivative with known method.

【0187】

In General Formula (G), X displays electron withdrawing group, W displays hydrogen atom, alkyl group, alkenyl group, alkynyl group, aryl group, heterocyclic group, halogen atom, acyl group, thio acyl group, oxalyl group, oxy oxalyl group, thio oxalyl group, oxa  $\text{M}$  yl group, oxycarbonyl group, thiocarbonyl group, carbamoyl group, thio carbamoyl group, sulfonyl group, sulfinyl group, oxy sulfonyl group, thio sulfonyl group, sulfamoyl group, oxy sulfinyl group, thio sulfinyl group,  $\text{S}$  jp11 フィナモ  $\text{M}$  yl group, phosphoryl group, nitro group, imino group, N- carbonyl imino group, N-sulfonyl imino group, di cyano ethylene group, ammonium group, sulfonium group, phosphonium group, pyrylium basis and imonium basis.

【0188】

R salt of organic or inorganic of halogen atom, hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, heterocyclic ring oxy group, alkenyl oxy group, acyloxy group, alkoxy carbonyl oxy group, amino carbonyl oxy group, mercapto group, alkyl thio group, aryl thio group, heterocyclic ring thio group, alkenyl thio group, acyl thio group, alkoxy carbonyl thio group, amino carbonyl thio group, hydroxyl group or mercapto group (for example sodium salt, potassium salt, silver salt etc), the amino group, alkyl amino group, cyclic amino group (for example pyrrolidino group), acyl amino group, oxycarbonyl amino group, heterocyclic group (5 - 6 -member nitrogen-containing heterocyclic ring, for example ベンツ triazolyl group, imidazolyl group, triazolyl group, tetrazolyl group etc), displays ureido group, sulfonamide group.

X and W、X and R, connecting respectively mutually, may form ring structure.

for example pyrazolone, pyrazolidinone, cyclopentane dione,  $\beta$ -keto lactone, you can list the  $\beta$ -keto lactam etc as ring which X and W form.

【0189】

When furthermore you explain concerning General Formula (G), electron withdrawing group which X is displayed is substituent where substituent constant; if  $p$  can take positive number.

具体的には、置換アルキル基(ハロゲン置換アルキル等)、置換アルケニル基(シアノビニル等)、置換・未置換のアルキニル基(トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等)、置換アリール基(シアノフェニル等)、置換・未置換のヘテロ環基(ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等)、ハロゲン原子、シアノ基、アシリル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等)、チオアセチル基(チオアセチル、チオホルミル等)、オキサリル基(メチルオキサリル等)、オキシオキサリル基(エトキサリル等)、チオオキサリル基(エチルチオオキサリル等)、オキサモイル基(メチルオキサモイル等)、オキシカルボニル基(エトキシカルボニル等)、カルボキシル基、チオカルボニル基(エチルチオカルボニル等)、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基(エトキシスルホニル等)、チオスルホニル基(エチルチオスルホニル等)、スルファモイル基、オキシスルフィニル基(メトキシスルフィニル等)、チオスルフィニル基(メチルチオスルフィニル等)、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ニトロ基、イミノ基、N-カルボニルイミノ基(N-アセチルイミノ等)、N-スルホニルイミノ基(N-メタンスルホニルイミノ等)、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ビリリウム基、インモニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成したヘテロ環状のものも含まれる。

$\sigma p$  値として 0.30 以上の置換基が特に好ましい。

#### 【0190】

W として表されるアルキル基としては、メチル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基としてはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチレニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シアノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、ヘテロ環基としてはピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。

W としては  $\sigma p$  値が正の電子吸引性基が好ましく、更にはその値が 0.30 以上のものが好ましい。

#### 【0191】

上記 R の置換基の内、好ましくはヒドロキシル基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基またはメルカ

Concrete, substituted alkyl group (halogen substituted alkyl etc), substituted alkenyl group (cyano vinyl etc), alkynyl group of substitution\*unsubstituted (trifluoromethyl acetylenyl, cyano acetylenyl etc), substituted aryl group (cyanophenyl etc), heterocyclic group of substitution \*unsubstituted (pyridyl, triazinyl, benzo oxazolyl etc), the halogen atom, cyano group, acyl group (acetyl, trifluoroacetyl, formyl etc), thioacetyl group (thioacetyl, thioformyl etc), oxaryl group (methyl oxaryl etc), oxy oxaryl group (工 jp7 キサ jp9 jp11 etc), thio oxaryl group (ethyl thio oxaryl etc), the oxa 王 yl group (methyl oxa 王 yl etc), oxycarbonyl group (ethoxy carbonyl etc), carboxyl group, thiocarbonyl group (ethyl thiocarbonyl etc), carbamoyl group, thio carbamoyl group, sulfonyl group, sulfinyl group, oxy sulfonyl group (ethoxy sulfonyl etc), thio sulfonyl group (ethyl thio sulfonyl etc), sulfamoyl group, oxy sulfinyl group (methoxy sulfinyl etc), thio sulfinyl group (methylthio sulfinyl etc), ス jp11 フィナモ yl group, phosphoryl group, nitro group, imino group, N- carbonyl imino group (N- acetyl imino etc), N- sulfonyl imino group (N- methane sulfonyl imino etc), you can list di cyano ethylene group, ammonium group, sulfonium group, phosphonium group, pyrylium basis and imonium basis, but also those of heterocyclic ring condition where ammonium group, sulfonium group, phosphonium group, imonium basis etc formed ring are included.

substituent of 0.30 or greater especially is desirable as the; si p value.

#### 【0190】

As W as alkyl group which is displayed, pyridyl, pyrimidyl, triazinyl, succinimide, tetrazolyl, triazolyl, imidazolyl, benzo oxazolyl etc you can list nitrophenyl, cyanophenyl, pentafluorophenyl etc, as heterocyclic group methyl, ethyl, trifluoromethyl etc, as alkenyl group vinyl, halogen substituted vinyl, cyano vinyl etc, as alkynyl group acetylenyl, cyano acetylenyl etc, as aryl group.

The; si p value positive electron withdrawing group is desirable as W, furthermore the value those of 0.30 or greater is desirable.

#### 【0191】

Among substituent of above-mentioned R, you can list salt, heterocyclic group of organic or inorganic of preferably hydroxyl group, mercapto group, alkoxy group, alkyl

プト基の有機または無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、更に好ましくはヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシル基、ヒドロキシル基またはメルカプト基の有機または無機の塩が挙げられる。

【0192】

また上記 X 及び W の置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有するものが好ましい。

【0193】

次に一般式(G)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0194】

【化 39】

thio group、halogen atom、hydroxyl group or mercapto group, furthermore can list salt、heterocyclic group of organic or inorganic of preferably hydroxyl group、alkoxy group、hydroxyl group or mercapto group, can list salt of the organic or inorganic of particularly preferably hydroxyl group、hydroxyl group or mercapto group.

【0192】

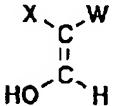
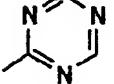
In addition those which possess thioether bond in above-mentioned X and among substituent of W and in substituent are desirable.

【0193】

embodiment of compound which is displayed next with General Formula (G) is shown below, but it is not something which is limited in these.

【0194】

【Chemical Formula 39】

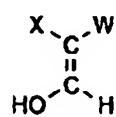
|    |      |                    |                    |   |      |                                     |
|---|------|--------------------|--------------------|---|------|-------------------------------------|
|   |      | -COCH <sub>3</sub> | -COCF <sub>3</sub> | -CO-C(=O)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CN | -CHO | -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> |
| X   | W    |                    |                    |   |      |                                     |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 1-1  | 2-1                | 3-1                | 4-1   | 5-1  |                                     |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 1-2  | 2-2                | 3-2                | 4-2   | 5-2  |                                     |
| -COCF <sub>3</sub>  | 1-3  | 2-3                | 3-3                | 4-3   | 5-3  |                                     |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 1-4  | 2-4                | 3-4                | 4-4   | 5-4  |                                     |
| -CHO  | 1-5  | -                  | 3-5                | 4-5   | 5-5  |                                     |
| -COCH <sub>3</sub>  | 1-6  | -                  | 3-6                | -   | 5-6  |                                     |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   | -    | -                  | 3-7                | -   | 5-7  |                                     |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  | 1-7  | 2-5                | 3-8                | 4-6   | 5-8  |                                     |
|  | 1-8  | 2-6                | 3-9                | 4-7   | 5-9  |                                     |
| -COOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                             | 1-9  | 2-7                | 3-10               | 4-8   | 5-10 |                                     |
| -COCOOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                           | 1-10 | 2-8                | 3-11               | 4-9   | 5-11 |                                     |
| -COCONHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                          | 1-11 | 2-9                | 3-12               | 4-10  | 5-12 |                                     |

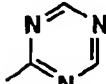
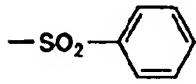
【0195】

【化 40】

[0195]

[Chemical Formula 40]



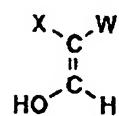
| X \ W   | -COCOCH <sub>3</sub> | -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -COOSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
|---|----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 6-1                  | 7-1                                 | 8-1                                |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 6-2                  | 7-2                                 | 8-2                                |
| -COCH <sub>3</sub>  | 6-3                  | -                                   | 8-3                                |
| -COCF <sub>3</sub>  | 6-4                  | -                                   | 8-4                                |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 6-5                  | 7-3                                 | 8-5                                |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  | 6-6                  | 7-4                                 | 8-6                                |
| -CHO  | 6-7                  | -                                   | 8-7                                |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   | 6-8                  | -                                   | 8-8                                |
|  | 6-9                  | 7-5                                 | 8-9                                |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                                  | 6-10                 | 7-6                                 | 8-10                               |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                                | 6-11                 | 7-7                                 | 8-11                               |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                               | 6-12                 | 7-8                                 | 8-12                               |
|  | 6-13                 | 7-9                                 | -                                  |

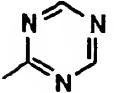
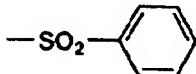
[0196]

【化 41】

[0196]

[Chemical Formula 41]



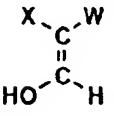
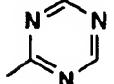
| X   | W   | -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub> | S<br>= C-CH <sub>3</sub> | -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
|---|-----|---|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 9-1 | 10-1  | 11-1                     | 12-1                              |                                   |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 9-2 | 10-2  | -                        | 12-2                              |                                   |
| -COCH <sub>3</sub>  | -   | 10-3  | -                        | 12-3                              |                                   |
| -COCF <sub>3</sub>  | -   | 10-4  | -                        | 12-4                              |                                   |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | 9-3 | 10-5  | 11-2                     | 12-5                              |                                   |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  | 9-4 | 10-6  | 11-3                     | 12-6                              |                                   |
| -CHO  | -   | 10-7  | -                        | 12-7                              |                                   |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   | -   | 10-8  | -                        | 12-8                              |                                   |
|   | 9-5 | 10-9  | 11-4                     | 12-9                              |                                   |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                                  | 9-6 | 10-10   | 11-5                     | 12-10                             |                                   |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                                | 9-7 | 10-11   | 11-6                     | 12-11                             |                                   |
| -COCONHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SCH <sub>3</sub>                               | 9-8 | 10-12   | -                        | 12-12                             |                                   |
|  | -   | -   | 11-7                     | -                                 |                                   |

【0197】

【化 42】

[0197]

[Chemical Formula 42]

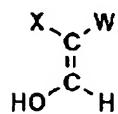
|    |   | -CONH-pyridine | -CSNH-pyridine | -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | -CN    |
|---|---|----------------|----------------|----------------------------------|--------|
| X   | W |                |                |                                  |        |
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |   | 13-1           | 14-1           | 15-1                             | 15'-1  |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |   | 13-2           | 14-2           | 15-2                             | 15'-2  |
| -COCH <sub>3</sub>  |   | 13-3           | 14-3           | -                                | 15'-3  |
| -COCF <sub>3</sub>  |   | 13-4           | 14-4           | -                                | 15'-4  |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |   | 13-5           | 14-5           | 15-3                             | 15'-5  |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  |   | 13-6           | 14-6           | 15-4                             | 15'-6  |
| -CHO  |   | 13-7           | 14-7           | -                                | 15'-7  |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   |   | 13-8           | 14-8           | -                                | 15'-8  |
|  |   | 13-9           | 14-9           | 15-5                             | 15'-9  |
| -COOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                             |   | 13-10          | 14-10          | 15-6                             | 15'-10 |
| -COCOOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                           |   | 13-11          | 14-11          | 15-7                             | 15'-11 |
| -COCONHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                          |   | 13-12          | 14-12          | 15-8                             | 15'-12 |

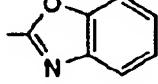
【0198】

【化 43】

【0198】

【Chemical Formula 43】



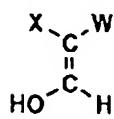
| $\text{X}$  | $\text{W}$ | $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ | $-\text{SOCH}_3$ | $-\text{SO}_2\text{OCH}_3$ | $-\text{SO}_2\text{SCH}_3$ | $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ |
|---|------------|---------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  | —          | 17-1                      | 18-1             | 19-1                       | 20-1                       |                           |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$  | —          | 17-2                      | 18-2             | 19-2                       | 20-2                       |                           |
| $-\text{COCH}_3$  | —          | 17-3                      | 18-3             | 19-3                       | 20-3                       |                           |
| $-\text{COCF}_3$  | —          | 17-4                      | 18-4             | 19-4                       | 20-4                       |                           |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$   | —          | 17-5                      | 18-5             | 19-5                       | 20-5                       |                           |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$   | —          | 17-6                      | 18-6             | 19-6                       | 20-6                       |                           |
| $-\text{CHO}$   | —          | 17-7                      | 18-7             | 19-7                       | 20-7                       |                           |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$  | —          | 17-8                      | 18-8             | 19-8                       | 20-8                       |                           |
|  | 16-1       | 17-9                      | 18-9             | 19-9                       | 20-9                       |                           |
| $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$  | —          | 17-10                     | 18-10            | 19-10                      | 20-10                      |                           |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$  | —          | 17-11                     | 18-11            | 19-11                      | 20-11                      |                           |
| $-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$   | 16-2       | 17-12                     | 18-12            | 19-12                      | 20-12                      |                           |

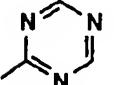
【0199】

【化 44】

[0199]

[Chemical Formula 44]



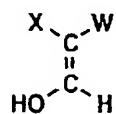
| X   | W     | $\text{O} \text{---} \text{SOCH}_3$ | $\text{O} \text{---} \text{SSC}_2\text{H}_5$ | $\text{O} \text{---} \text{SNHCH}_3$ | $\text{O} \text{---} \text{POC}_2\text{H}_5$<br>$\text{OC}_2\text{H}_5$ | $-\text{NO}_2$ |
|---|-------|-------------------------------------|--|--------------------------------------|---|----------------|
| $-\text{COOCF}_2$<br>$\text{CF}_2\text{H}$  | 21-1  | 22-1                                | 23-1   | 24-1                                 | 25-1  |                |
| $-\text{COCOOCH}_2\text{CF}_2$<br>$\text{CF}_2\text{H}$                             | 21-2  | 22-2                                | 23-2   | 24-2                                 | 25-2  |                |
| $-\text{COCH}_3$  | 21-3  | 22-3                                | 23-3   | 24-3                                 | 25-3  |                |
| $-\text{COCF}_3$  | 21-4  | 22-4                                | 23-4   | 24-4                                 | 25-4  |                |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$   | 21-5  | 22-5                                | 23-5   | 24-5                                 | 25-5  |                |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$   | 21-6  | 22-6                                | 23-6   | 24-6                                 | 25-6  |                |
| $-\text{CHO}$   | 21-7  | 22-7                                | 23-7   | 24-7                                 | 25-7  |                |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$  | 21-8  | 22-8                                | 23-8   | 24-8                                 | 25-8  |                |
|  | 21-9  | 22-9                                | 23-9   | 24-9                                 | 25-9  |                |
| $-\text{COOCH}_2$<br>$\text{CH}_2\text{SCH}_3$                                      | 21-10 | 22-10                               | 23-10  | 24-10                                | 25-10   |                |
| $-\text{COCOOCH}_2$<br>$\text{CH}_2\text{SCH}_3$                                    | 21-11 | 22-11                               | 23-11  | 24-11                                | 25-11   |                |
| $-\text{COCONHCH}_2$<br>$\text{CH}_2\text{SCH}_3$                                   | 21-12 | 22-12                               | 23-12  | 24-12                                | 25-12   |                |

[0200]

【化 45】

[0200]

[Chemical Formula 45]



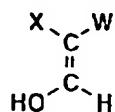
| X   | W    |  |  |  |  |  |
|---|------|---|---|---|---|---|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  | 26-1 | 27-1  | 28-1  | 29-1  | 30-1  |   |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$  | 26-2 | 27-2  | 28-2  | 29-2  | 30-2  |   |
| $-\text{COCH}_3$  | 26-3 | 27-3  | 28-3  | 29-3  | 30-3  |   |
| $-\text{COCF}_3$  | 26-4 | 27-4  | 28-4  | 29-4  | 30-4  |   |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$   | 26-5 | 27-5  | 28-5  | 29-5  | 30-5  |   |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$   | 26-6 | 27-6  | 28-6  | 29-6  | 30-6  |   |
| $-\text{CHO}$   | 26-7 | 27-7  | 28-7  | 29-7  | 30-7  |   |
|  | 26-8 | 27-8  | 28-8  | 29-8  | 30-8  |   |
|  | -    | 27-9  | 28-9  | 29-9  | 30-9  |   |
|  | -    | -   | 28-10   | 29-10   | 30-10   |   |
|  | -    | -   | -   | 29-11   | 30-11   |   |

〔0201〕

【化 46】

[0201]

### [Chemical Formula 46]



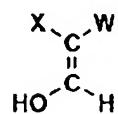
| X  | W     | $\text{SO}_2\text{---CF}_3$ | $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{---CN}$ | $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{---CN}$ | $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}} \text{---CN}$ | $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}} \text{---CN}$ |
|--|-------|-----------------------------|---|--|--|--|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$   | 31-1  | 32-1                        | 33-1  | 34-1   | 35-1   |  |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | 31-2  | 32-2                        | 33-2  | 34-2   | 35-2   |  |
| $-\text{COCH}_3$   | 31-3  | 32-3                        | 33-3  | 34-3   | 35-3   |  |
| $-\text{COCF}_3$   | 31-4  | 32-4                        | 33-4  | 34-4   | 35-4   |  |
| $-\text{CHO}$  | 31-5  | 32-5                        | 33-5  | 34-5   | 35-5   |  |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | 31-6  | 32-6                        | 33-6  | 34-6   | 35-6   |  |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | 31-7  | 32-7                        | 33-7  | 34-7   | 35-7   |  |
| $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{---CN}$    | 31-8  | 32-8                        | 33-8  | 34-8   | 35-8   |  |
| $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{---CN}$ | 31-9  | -                           | 33-9  | 34-9   | 35-9   |  |
| $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{CF}_3}{\text{C}}} \text{---CN}$ | 31-10 | -                           | -   | 34-10  | 35-10  |  |
| $\text{NC} \text{---} \overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} \text{---CN}$    | 31-11 | -                           | -   | -  | 35-11  |  |

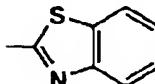
【0202】

【化 47】

【0202】

【Chemical Formula 47】



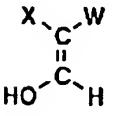
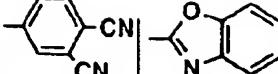
| X \ W  | -CF <sub>3</sub> | -CH=CHCN | -CH=CHCHO | -C≡CCF <sub>3</sub> | -C≡CCN |
|--|------------------|----------|-----------|---------------------|--------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 36-1             | 37-1     | 38-1      | 39-1                | 40-1   |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 36-2             | 37-2     | 38-2      | 39-2                | 40-2   |
| -COCF <sub>3</sub>   | 36-3             | 37-3     | 38-3      | 39-3                | 40-3   |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 36-4             | 37-4     | 38-4      | 39-4                | 40-4   |
| -COCH <sub>3</sub>   | 36-5             | 37-5     | 38-5      | 39-5                | 40-5   |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | 36-6             | 37-6     | 38-6      | 39-6                | 40-6   |
| -CHO   | 36-7             | 37-7     | 38-7      | 39-7                | 40-7   |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>  | 36-8             | 37-8     | 38-8      | 39-8                | 40-8   |
|  | 36-9             | 37-9     | 38-9      | 39-9                | 40-9   |
| -COOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                            | 36-10            | 37-10    | 38-10     | 39-10               | 40-10  |
| -COCOOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                          | 36-11            | 37-11    | 38-11     | 39-11               | 40-11  |
| -COCONHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                         | 36-12            | 37-12    | 38-12     | 39-12               | 40-12  |

【0203】

【化 48】

[0203]

[Chemical Formula 48]

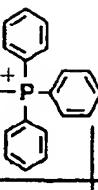
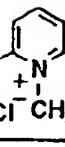
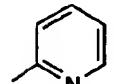
|   |       |  |  |  | Cl    | H |
|--|-------|---|---|---|-------|---|
| —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 41-1  | 42-1  | 43-1  | 44-1  | 45-1  |   |
| —COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 41-2  | 42-2  | 43-2  | 44-2  | 45-2  |   |
| —COCH <sub>3</sub>   | 41-3  | 42-3  | —   | 44-3  | 45-3  |   |
| —COCF <sub>3</sub>   | 41-4  | 42-4  | —   | 44-4  | 45-4  |   |
| —SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 41-5  | 42-5  | 43-3  | 44-5  | 45-5  |   |
| —SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | 41-6  | —   | 43-4  | 44-6  | 45-6  |   |
| —CHO   | 41-7  | 42-6  | —   | 44-7  | 45-7  |   |
| —COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>  | 41-8  | 42-7  | —   | 44-8  | 45-8  |   |
|  | 41-9  | 42-8  | 43-5  | 44-9  | 45-9  |   |
| —COOCH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                       | 41-10 | 42-9  | 43-6  | 44-10   | 45-10 |   |
| —COCOOCH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                     | 41-11 | 42-10   | 43-7  | 44-11   | 45-11 |   |
| —COCONHCH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                    | 41-12 | 42-11   | 43-8  | 44-12   | 45-12 |   |

【0204】

[0204]

【化 49】

[Chemical Formula 49]

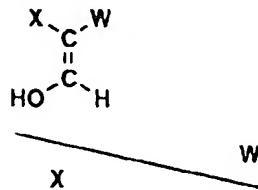
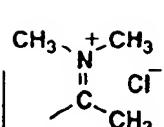
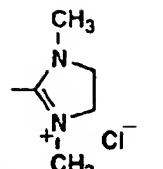
| X  | W     |  |  |  |  |  |
|--|-------|---|---|---|---|---|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$   | 46-1  | 47-1  | 48-1  | 49-1  | 50-1  |   |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | 46-2  | 47-2  | 48-2  | 49-2  | 50-2  |   |
| $-\text{COCH}_3$   | 46-3  | 47-3  | 48-3  | 49-3  | 50-3  |   |
| $-\text{COCF}_3$   | 46-4  | 47-4  | 48-4  | 49-4  | 50-4  |   |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$  | 46-5  | 47-5  | 48-5  | 49-5  | 50-5  |   |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$  | 46-6  | 47-6  | 48-6  | 49-6  | 50-6  |   |
| $-\text{CHO}$  | 46-7  | 47-7  | 48-7  | 49-7  | 50-7  |   |
| $-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$   | 46-8  | 47-8  | 48-8  | 49-8  | 50-8  |   |
|  | 46-9  | 47-9  | 48-9  | 49-9  | 50-9  |   |
| $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$   | 46-10 | 47-10   | 48-10   | 49-10   | 50-10   |   |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$   | 46-11 | 47-11   | 48-11   | 49-11   | 50-11   |   |
| $-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$  | 46-12 | 47-12   | 48-12   | 49-12   | 50-12   |   |

【0205】

【化 50】

[0205]

[Chemical Formula 50]

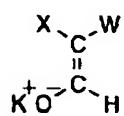
|    |  |  |
|---|---|---|
| $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  | 51-1  | 52-1  |
| $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$  | 51-2  | 52-2  |
| $-\text{COCH}_3$  | 51-3  | 52-3  |
| $-\text{COCl}_3$  | 51-4  | 52-4  |
| $-\text{SO}_2\text{CH}_3$   | 51-5  | 52-5  |
| $-\text{SO}_2\text{CF}_3$   | 51-6  | 52-6  |
| $-\text{CHO}$   | 51-7  | 52-7  |
| $-\text{COCH}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$                                       | 51-8  | 52-8  |
|  | 51-9  | 52-9  |
| $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$                                   | 51-10   | 52-10   |
| $-\text{COCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$                                 | 51-11   | 52-11   |
| $-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$                        | 51-12   | 52-12   |

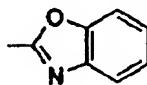
[0206]

【化 51】

[0206]

[Chemical Formula 51]



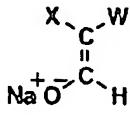
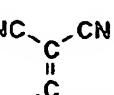
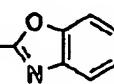
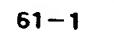
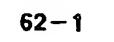
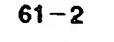
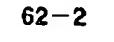
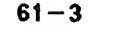
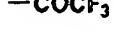
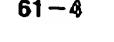
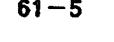
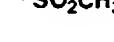
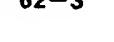
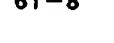
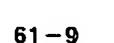
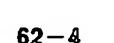
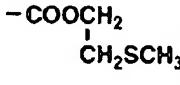
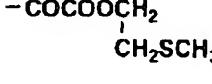
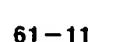
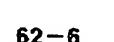
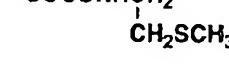
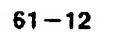
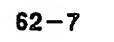
| X \ W  | -COCH <sub>3</sub> | -COCF <sub>3</sub> | -CHO  | -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> | -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
|--|--------------------|--------------------|-------|-------------------------------------|----------------------------------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 53-1               | 54-1               | 55-1  | 56-1                                | 57-1                             |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | 53-2               | 54-2               | 55-2  | 56-2                                | 57-2                             |
| -COCH <sub>3</sub>   | 53-3               | 54-3               | 55-3  | 56-3                                | 57-3                             |
| -COCF <sub>3</sub>   | -                  | 54-4               | 55-4  | 56-4                                | 57-4                             |
| -CHO   | -                  | -                  | 55-5  | 56-5                                | 57-5                             |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | -                  | -                  | -     | 56-6                                | 57-6                             |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | 53-4               | 54-5               | 55-6  | 56-7                                | 57-7                             |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>  | -                  | -                  | -     | 56-8                                | -                                |
|  | 53-5               | 54-6               | 55-7  | 56-9                                | 57-8                             |
| -COOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                            | 53-6               | 54-7               | 55-8  | 56-10                               | 57-9                             |
| -COCOOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                          | 53-7               | 54-8               | 55-9  | 56-11                               | 57-10                            |
| -COCONHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                         | 53-8               | 54-9               | 55-10 | 56-12                               | 57-11                            |

【0207】

【化 52】

[0207]

[Chemical Formula 52]

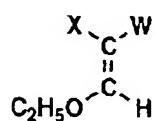
|    |      |    |    |    |    |
|---|------|---|---|---|--|
| X   | W    |    |    |    |  |
|    | 58-1 |    |    |    |    |
|    | 58-2 |    |    |    |    |
|    | -    |    |    |    | -  |
|    | -    |    |    |    | -  |
|    | -    |    |    |    | -  |
|    | -    |    |    |    | -  |
|    | 58-3 |    |    |    |    |
|   | 58-4 |   |   |   | -  |
|  | 58-5 |  |  |  |  |
|  | 58-6 |  |  |  |  |
|  | 58-7 |  |  |  |  |
|  | 58-8 |  |  |  |  |

【0208】

【化 53】

【0208】

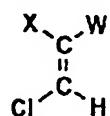
【Chemical Formula 53】



| X   | W | -COCl <sub>3</sub> | -COCF <sub>2</sub><br>CF <sub>2</sub> H | -CHO | -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> |
|---|---|--------------------|---|------|-------------------------------------|
| -COOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   |   | 63-1               | 64-1                                    | 65-1 | 66-1                                |
| -COCOOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> |   | 63-2               | 64-2                                    | 65-2 | 66-2                                |
| -COCF <sub>3</sub>  |   | 63-3               | 64-3                                    | 65-3 | 66-3                                |
| -CHO  |   | 63-4               | 64-4                                    | 65-4 | 66-4                                |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                          |   | 63-5               | 64-5                                    | 65-5 | 66-5                                |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                          |   | 63-6               | 64-6                                    | 65-6 | 66-6                                |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                       |   | 63-7               | 64-7                                    | 65-7 | 66-7                                |

[0209]

【化 54】



[0209]

[Chemical Formula 54]

| X                                   | W | -COCF <sub>3</sub> | -CHO | -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> |      |      |      |
|-------------------------------------|---|--------------------|------|-------------------------------------|------|------|------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   |   | 67-1               | 67-2 | -                                   | 67-4 | 67-6 | -    |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> |   | -                  | -    | 67-3                                | -    | -    | -    |
| -COCH <sub>3</sub>                  |   | -                  | -    | -                                   | -    | -    | 67-5 |

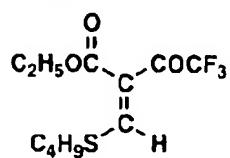
[0210]

【化 55】

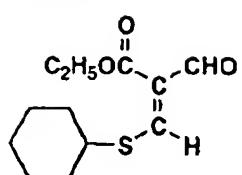
[0210]

[Chemical Formula 55]

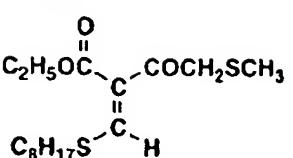
68-1



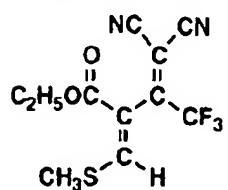
68-2



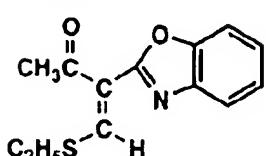
68-3



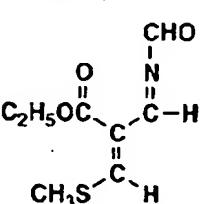
68-4



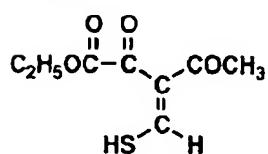
68-5



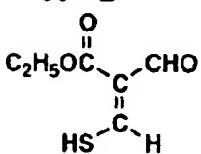
68-6



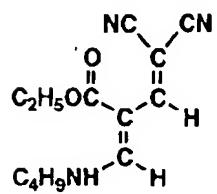
69-1



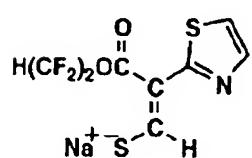
69-2



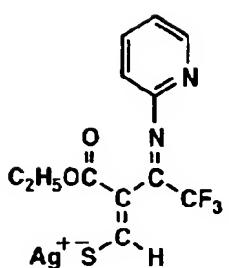
70-1



71-1



71-2

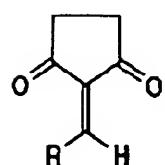


[0211]

[0211]

【化 56】

[Chemical Formula 56]



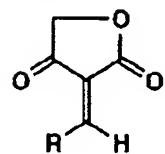
|     |                                 |      |
|-----|---------------------------------|------|
| R : | -OH                             | 72-1 |
|     | -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 72-4 |
|     | -SCH <sub>3</sub>               | 72-7 |

【0212】

[0212]

【化 57】

[Chemical Formula 57]



|     |                                 |       |
|-----|---------------------------------|-------|
| R : | -OH                             | 72-2  |
|     | -O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> | 72-3  |
|     | -OCH <sub>3</sub>               | 72-5  |
|     | -O <sup>-</sup> Ag <sup>+</sup> | 72-6  |
|     | -SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 72-8  |
|     | -S <sup>-</sup> K <sup>+</sup>  | 72-9  |
|     | -N                              | 72-10 |
|     | -Cl                             | 72-11 |

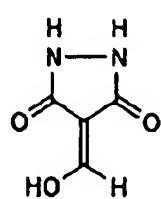
【0213】

[0213]

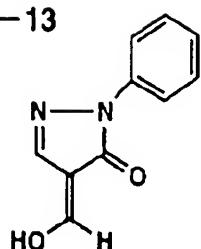
【化 58】

[Chemical Formula 58]

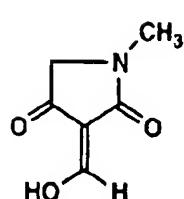
72-12



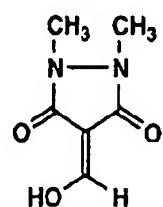
72-13



72-14



72-15

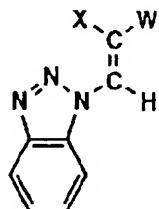


[0214]

【化 59】

[0214]

[Chemical Formula 59]



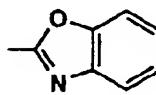
| X \ W   | -COCH <sub>3</sub> | -COCF <sub>3</sub> | -CHO  | -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> | -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
|---|--------------------|--------------------|-------|-------------------------------------|----------------------------------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                       | 73-1               | 74-1               | 75-1  | 76-1                                | 77-1                             |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                     | 73-2               | 74-2               | 75-2  | 76-2                                | 77-2                             |
| -COCH <sub>3</sub>                                      | 73-3               | 74-3               | 75-3  | 76-3                                | 77-3                             |
| -COCF <sub>3</sub>                                      | -                  | 74-4               | 75-4  | 76-4                                | 77-4                             |
| -CHO  | -                  | -                  | 75-5  | 76-5                                | 77-5                             |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                        | -                  | -                  | -     | 76-6                                | 77-6                             |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                        | 73-4               | 74-5               | 75-6  | 76-7                                | 77-7                             |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                     | -                  | -                  | -     | 76-8                                | -                                |
|   | 73-5               | 74-6               | 75-7  | 76-9                                | 77-8                             |
| -COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>    | 73-6               | 74-7               | 75-8  | 76-10                               | 77-9                             |
| -COCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>  | 73-7               | 74-8               | 75-9  | 76-11                               | 77-10                            |
| -COCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> | 73-8               | 74-9               | 75-10 | 76-12                               | 77-11                            |

【0215】

【化 60】

[0215]

[Chemical Formula 60]

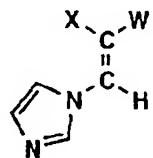
| X   | W    |                          |                      |                          |                   |
|---|------|--------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------|
|   |      | <chem>CS(=O)(=O)F</chem> | <chem>CC(=O)N</chem> | <chem>CS(=O)(=O)C</chem> | <chem>CC#N</chem> |
| <chem>COOC2H5</chem>  | 78-1 | 79-1                     | 80-1                 | 81-1                     | 82-1              |
| <chem>COCOOC2H5</chem>  | 78-2 | 79-2                     | 80-2                 | 81-2                     | 82-2              |
| <chem>COCH3</chem>  | -    | 79-3                     | 80-3                 | 81-3                     | -                 |
| <chem>COCF3</chem>  | -    | 79-4                     | 80-4                 | 81-4                     | -                 |
| <chem>CHO</chem>  | -    | 79-5                     | 80-5                 | 81-5                     | -                 |
| <chem>SO2CH3</chem>   | -    | 79-6                     | 80-6                 | 81-6                     | -                 |
| <chem>SO2CF3</chem>   | 78-3 | 79-7                     | 80-7                 | 81-7                     | 82-3              |
| <chem>COCH2SCH3</chem>  | 78-4 | 79-8                     | 80-8                 | 81-8                     | -                 |
|  | 78-5 | 79-9                     | 80-9                 | 81-9                     | 82-4              |
| <chem>COOCH2CH2SCH3</chem>  | 78-6 | 79-10                    | 80-10                | 81-10                    | 82-5              |
| <chem>COCOOC2CH2SCH3</chem>   | 78-7 | 79-11                    | 80-11                | 81-11                    | 82-6              |
| <chem>COCONHCH2CH2SCH3</chem>   | 78-8 | 79-12                    | 80-12                | 81-12                    | 82-7              |

[0216]

[化 61]

[0216]

[Chemical Formula 61]



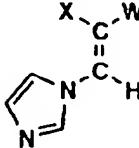
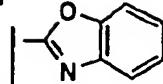
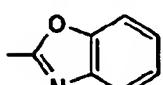
| X \ W   | -COCH <sub>3</sub> | -COCF <sub>3</sub> | -CHO  | -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> | -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
|---|--------------------|--------------------|-------|-------------------------------------|----------------------------------|
| -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 83-1               | 84-1               | 85-1  | 86-1                                | 87-1                             |
| -COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 83-2               | 84-2               | 85-2  | 86-2                                | 87-2                             |
| -COCH <sub>3</sub>  | 83-3               | 84-3               | 85-3  | 86-3                                | 87-3                             |
| -COCF <sub>3</sub>  | -                  | 84-4               | 85-4  | 86-4                                | 87-4                             |
| -CHO  | -                  | -                  | 85-5  | 86-5                                | 87-5                             |
| -SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | -                  | -                  | -     | 86-6                                | 87-6                             |
| -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  | 83-4               | 84-5               | 85-6  | 86-7                                | 87-7                             |
| -COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   | -                  | -                  | -     | 86-8                                | -                                |
|  | 83-5               | 84-6               | 85-7  | 86-9                                | 87-8                             |
| -COOCH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                        | 83-6               | 84-7               | 85-8  | 86-10                               | 87-9                             |
| -COCOOCH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                      | 83-7               | 84-8               | 85-9  | 86-11                               | 87-10                            |
| -COCONHCH <sub>2</sub><br> <br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                     | 83-8               | 84-9               | 85-10 | 86-12                               | 87-11                            |

[0217]

【化 62】

[0217]

### [Chemical Formula 62]

|   |      |  |       | COCH <sub>3</sub>                | SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | NC-C≡CN |  |  |
|---|------|---|-------|----------------------------------|---------------------------------|---------|--|--|
|   |      | X   | W     | -SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | -CH                             | -CH     | -C≡C-H   |  |
| —COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 88-1 | 89-1  | 90-1  | 91-1                             | 92-1                            |         |  |  |
| —COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 88-2 | 89-2  | 90-2  | 91-2                             | 92-2                            |         |  |  |
| —COCH <sub>3</sub>  | —    | 89-3  | 90-3  | 91-3                             | —                               |         |  |  |
| —COCF <sub>3</sub>  | —    | 89-4  | 90-4  | 91-4                             | —                               |         |  |  |
| —CHO  | —    | 89-5  | 90-5  | 91-5                             | —                               |         |  |  |
| —SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | —    | 89-6  | 90-6  | 91-6                             | —                               |         |  |  |
| —SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  | 88-3 | 89-7  | 90-7  | 91-7                             | 92-3                            |         |  |  |
| —COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>   | 88-4 | 89-8  | 90-8  | 91-8                             | —                               |         |  |  |
|  | 88-5 | 89-9  | 90-9  | 91-9                             | 92-4                            |         |  |  |
| —COOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                             | 88-6 | 89-10   | 90-10 | 91-10                            | 92-5                            |         |  |  |
| —COCOOCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                           | 88-7 | 89-11   | 90-11 | 91-11                            | 92-6                            |         |  |  |
| —COCONHCH <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>                          | 88-8 | 89-12   | 90-12 | 91-12                            | 92-7                            |         |  |  |

[0218]

一般式(P)において、Q は窒素原子または磷原子を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、各々水素原子または置換基を表し、X' はアニオンを表す。

尚、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> は互いに連結して環を形成してもよい。

[0219]

[0218]

In General Formula (P), Q displays nitrogen atom or phosphorus atom, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> display each hydrogen atom or substituent, X' displays anion.

Furthermore, R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub> connecting mutually, may form ring.

[0219]

$R_1 \sim R_4$  で表される置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(プロパルギル基、ブチニル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、複素環基(ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等)、アミノ基等が挙げられる。

【0220】

$R_1 \sim R_4$  が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられる。

【0221】

$R_1 \sim R_4$  で表される基はヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

【0222】

$X^-$  が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0223】

本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば:ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。

alkyl group (methyl group, ethyl group, propyl group, butyl group, hexyl group, cyclohexyl group etc), alkenyl group (allyl group, butenyl group etc), alkynyl group (propargyl group, butinyl group etc), aryl group (phenyl group, naphthyl group etc), heterocyclic group (bipyridinyl group, piperazinyl group, morpholinyl group, pyridyl group, furyl group, thienyl group, tetrahydrofuryl group, tetrahydro thiienyl group, sulfolanyl group etc), you can list amino group etc as substituent which is displayed with the  $R_1 \sim R_4$ .

【0220】

$R_1 \sim R_4$  connecting mutually, you can list piperidine ring, morpholine ring, piperazine ring, quinuclidine ring and pyridine ring, pyrrole ring, imidazole ring, triazole ring, tellurazole ring etc as ring which it can form.

【0221】

group which is displayed with  $R_1 \sim R_4$  may possess hydroxyl group, alkoxy group, aryloxy group, carboxyl group, sulfo group, alkyl group, aryl group or other substituent.

As  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  and  $R_4$ , hydrogen atom and alkyl group are desirable.

【0222】

You can list halogen ion, sulfate, nitrate ion, acetate ion, p-toluenesulfonic acid ion or other inorganic and anion of organic as the anion which  $X^-$  displays.

【0223】

In photothermographic material of this invention as for preferred binder with transparent or semitransparent, generally with colorless, natural polymer synthesis resin and polymer and copolymer, in addition medium, for example: gelatin, gum arabic, poly which forms film (vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, cellulose acetate, cellulose acetate butanoate, poly (vinyl pyrrolidone), casein, starch, poly (acrylic acid), poly (methyl methacrylic acid), poly (vinyl chloride), poly (methacrylic acid), copoly (styrene-maleic anhydride), copoly (styrene-acrylonitrile), copoly (styrene-butadiene), poly (vinyl acetal) (for example poly (vinyl formal) and poly (vinyl butyral)), poly (ester), poly (urethane), phenoxy resin, poly (vinylidene chloride), poly (epoxide), poly (carbonate), poly (vinyl acetate), there are cellulose esters, poly (amide).

親水性でも非親水性でもよい。

熱現像感光層として好ましいバインダーは中でもポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。

又、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバックコート層等の非感光層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエスチル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。

#### 【0224】

なお、必要に応じて、上記のバインダーは 2 種以上を組み合わせて用いられる。

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。

効果的な範囲は当業者が容易に決定しうる。

少なくとも有機銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと有機銀塩との割合は 15:1~1:2、特に 8:1~1:1 の範囲が好ましい。

即ち、感光層のバインダー量が 1.5~6g/m<sup>2</sup> であることが好ましい。

更に好ましくは 1.7~5g/m<sup>2</sup> である。

1.5g/m<sup>2</sup> 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

#### 【0225】

本発明の熱現像感光材料中にはカブリ防止剤が含まれて良い。

有効なカブリ防止剤として例えば米国特許第 3,589,903 号等で知られている水銀化合物は環境的に好ましくない。

そのためそれに代わるカブリ防止剤の検討が古くから行われ、例えば米国特許第 4,546,075 号及び同第 4,452,885 号及び特開昭 59-57234 号に開示されている様なカブリ防止剤が好ましい。

特に好ましいカブリ防止剤は、米国特許第 3,874,946 号及び同第 4,756,999 号に開示されているような化合物、-C(X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)(X<sub>3</sub>)(ここで X<sub>1</sub> 及び X<sub>2</sub> はハロゲンで X<sub>3</sub> は水素またはハロゲン) で表される 1 以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。

これら好適なカブリ防止剤の例としては、特開平 9-288328 号段落番号[0030]~[0036]、特開

With hydrophilicity and it is good with non-hydrophilic.

As for desirable binder with polyvinyl acetal, especially as for the desirable binder it is a poly (vinyl butyral) even among them as thermal developing photosensitive layer.

Vis-a-vis also, overcoated layer and undercoating, especially protective layer and back coat layer or other nonphotosensitive layer, the cellulose esters, especially triacetylcellulose, cellulose acetate butanoate or other polymer which is a polymer where softening temperature is higher is desirable.

#### 【0224】

Furthermore, it can use according to need, above-mentioned binder combining 2 kinds or more.

This kind of binder in order to function as binder is used in effective range.

person skilled in the art can decide effective range easily.

At least ratio of binder and organic silver salt 15: 1 - 1: 2, especially 8:1 - 1: 1: range of 1 is desirable as index when organic silver salt is kept.

Namely, binder amount of photosensitive layer is 1.5 - 6 g/m<sup>2</sup>, it is desirable densely.

Furthermore it is a preferably 1.7~5g/m<sup>2</sup>.

1.5 There are times when under g/m<sup>2</sup> concentration of unexposed part rises, greatly does not withstand use.

#### 【0225】

antifoggant is good being included in photothermographic material of this invention.

mercury compound which is known with for example U.S. Patent 3,589,903 number etc as effective antifoggant is not desirable in environmental.

Because of that examination of antifoggant which is substituted to that is done for a long time, kind of antifoggant which is disclosed in for example U.S. Patent 4,546,075 number and same No. 4,452,885 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-57234 number is desirable.

Especially desirable antifoggant, is heterocyclic compound which has substituent of 1 or more which is displayed with compound, -C(X<sub>1</sub>)(X<sub>2</sub>)(X<sub>3</sub>) kind of (Here as for X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> with halogen as for X<sub>3</sub> hydrogen or halogen) which is disclosed in U.S. Patent 3,874,946 number and same No. 4,756,999 number.

As example of these preferred antifoggant, Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-288328 number paragraph number

平9-90550号段落番号[0062]~[0063]に記載されている化合物が挙げられる。

さらに、その他の好適なカブリ防止剤は米国特許第5,028,523号及び欧州特許第600,587号、同第605,981号、同第631,176号に開示されている。

【0226】

本発明においては、感光材料の表面層に(感光層側、又支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設けた場合にも)、現像前の取り扱いや熱現像後の画像の傷つき防止のためマット剤を含有することが好ましく、バインダーに対し、質量比で0.1~30%含有することが好ましい。

【0227】

本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。

例えば、無機物としては、スイス特許第330,158号等に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号等に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号等に記載のアルカリ土類金属またはカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。

有機物としては、米国特許第2,322,037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号や英國特許第981,198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330,158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタクリレート、米国特許第3,079,257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0228】

本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が0.5~10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは1.0~8.0 $\mu\text{m}$ である。

又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に、好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となるマット剤である。

【0229】

ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の

"0030" - "0036", Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-90550 number paragraph number "0062" - you can list compound which is stated in "0063".

Furthermore, other preferred antifoggant are disclosed in U.S. Patent 5,028,523 number and the European Patent 600,587 number, same No. 605,981 number and same No. 6 31,176 number.

【0226】

Regarding to this invention, in surface layer of photosensitive material (When photosensitive layer side, in addition support nonphotosensitive layer is provided in the opposite side of scissors photosensitive layer), for scratching prevention of image after handling and thermal developing beforedeveloping it contains matte agent densely to be desirable, 0.1 - 30% itcontains with mass ratio vis-a-vis binder, densely it is desirable.

【0227】

Regarding to this invention, material of matte agent which is used is goodwith whichever of organic matter and inorganic substance.

TRANSLATION STALLED for example inorganic substanceSwiss Patent 330,158silica, French Patent 1st,296,995glassPatent No. 1,173,181alkaline earth metalcadmium, zinc or other carbonatematte agent

As organic matter, organic matte agent like polycarbonate which is stated in polyacrylonitrile, U.S. Patent 3,022,169 number etc which is stated in polystyrene or poly methacrylate, U.S. Patent 3,079,257 number etc which is stated in polyvinyl alcohol, Swiss Patent 330,158 number etc which is stated in starch derivative, Japan Examined Patent Publication Sho 4 4-3643 number etc which is stated in starch, Belgian Patent No. 625,451 number and English Patent No. 981,198 number etc which are stated in U.S. Patent 2,322,037 number etc can be used.

【0228】

As for matte agent which is used for this invention, average particle diameter is 0.5 - 10; $\mu\text{m}$ , it is desirable densely, furthermore it is a preferably 1.0~8.0; $\mu\text{m}$ .

As variance of also, particle size distribution, it is 50% or less, it is desirable densely, furthermore, with preferably 40 % or less, it is a matte agent which becomes particularly preferably 30 % or less.

【0229】

Here, variance of particle size distribution is value which is

式で表される値である。

(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値) × 100

本発明に係るマット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。

また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

#### 【0230】

熱現像感光材料に用いる支持体の素材としては各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属(例えばアルミニウム)等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシートまたはロールに加工できるものが好適である。

従って本発明の熱現像感光材料における支持体としては、プラスチックフィルム(例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルムまたはポリカーボネートフィルム等)が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。

支持体の厚みとしては50~300  $\mu\text{m}$ 程度、好ましくは70~180  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0231】

本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物及び/または導電性ポリマー等の導電性化合物を構成層中に含ませることができる。

これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バックинг層、感光性層と下引の間の層等に含まれる。

本発明においては米国特許第5,244,773号カラム14~20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

#### 【0232】

本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光層を有している。

支持体の上に感光層のみを形成してもよいが、感光層の上に少なくとも一層の非感光層を形成するのが好ましい。

displayed with below-mentioned formula.

(standard deviation of particle diameter) / (mean of particle diameter) × 100

addition method of matte agent which relates to this invention, dispersing in the precoating liquid, is good even with method which coating fabric is done and, coating fabric after doing coating solution, before drying ends, making use of method which matte agent spraying is done it is good.

In addition when matte agent of kind of plural is added, it is impossible to jointly use method of both.

#### 【0230】

You can list various polymeric material, glass, wool fabric, cotton fabric, paper, metal (for example aluminum) etc, as material of support which is used for photothermographic material, but on handling as information recording material those which can be processed in sheet or roll which has flexibility are ideal.

Therefore plastic film (for example cellulose acetate film, polyester film, polyethylene terephthalate film, polyethylene naphthalate film, polyamide film, polyimide film, cellulose triacetate film or polycarbonate film etc) is desirable as support in photothermographic material of the this invention, regarding to this invention, polyethylene terephthalate film which biaxial drawing is done especially is desirable.

They are 50~300  $\mu\text{m}$  extent, preferably 70~180  $\mu\text{m}$  as thickness of support.

#### 【0231】

Regarding to this invention, in order to improve electrostatic property it makes the metal oxide and/or conductive polymer or other electrically conductive compound include in constituent layer, it is possible densely.

These to whichever layer may contain, but it is included in preferably subbing layer, backing layer, photosensitive layer and layer etc between subbing.

Regarding to this invention, it can use electrically conductive compound which is stated in the U.S. Patent 5,244,773 number column 14~20 desirably.

#### 【0232】

photothermographic material of this invention has had photosensitive layer of 1 layer at least on the support.

It is possible to form only photosensitive layer on support, but it is undesirable to form nonphotosensitive layer of at least one layer on photosensitive layer.

例えば感光層の上には保護層が、熱現像感光層を保護する目的で、又支持体の反対の面には感光材料間の、或いは感光材料ロールにおいてくつきを防止するために、バックコート層が設けられるのが好ましい。

これらの保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては熱現像層よりもガラス転位点が高く、擦り傷や変形の生じ難いポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが前記のバインダーの中から選ばれる。

#### 【0233】

本発明において、現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温に於いて像様に露光した熱現像感光材料を加熱することを伴う。

露光後に得られた潜像は、中程度の高温(例えば、約 80~200°C、好ましくは約 100~200°C)で十分な時間(一般には約 1 秒~約 2 分間)、熱現像感光材料を加熱することにより現像することができる。

#### 【0234】

加熱温度が 80°C 以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、又 200°C 以上ではバインダーが溶融し、ローラーへの転写等、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。

加熱することで有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。

この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

#### 【0235】

加熱する機器、装置、或いは手段はホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素または白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。

より好ましくは本発明に係わる保護層の設けられた熱現像感光材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、又熱効率、作業性の点等から好ましく、該面をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

On for example photosensitive layer protective layer, with objective which protects thermal developing photosensitive layer, inaddition in opposite surface of support in order to prevent adhesion between photosensitive material, or in photosensitive material roll, it is desirable to be able to provide back coat layer.

As these protective layer and binder which is used for back coat layer glass transition temperature is high in comparison with thermal developing layer, polymer, for example cellulose acetate, cellulose acetate butanoate or other polymer which scratch and deformation are difficult to occur is chosen from midst of the aforementioned binder.

#### 【0233】

Regarding to this invention, development condition changes depending on equipment, equipment, or means which is used,, but regarding to high temperature which is suited in typical , it heats photothermographic material which it exposes to image design it accompanies densely.

After exposing you can develop latent image which is acquired, sufficient time (Generally approximately 1 second~approximately 2 min ), by heating photothermographic material with high temperature (for example approximately 80 - 200 \*, preferably approximately 100 - 200\*) of medium extent.

#### 【0234】

heating temperature with 80 \*or below sufficient image density is not acquired by short time, inaddition with 200 \*or higher binder melts, causes adverse effect to also the transport property and developing machine etc, not only a image itself such as copying to roller.

silver image is formed by fact that it heats organic silver salt (It functions as oxidant. ) with with redox reaction between reductant .

This reaction process advances to all supply none of water or other treatment solution from the outside.

#### 【0235】

equipment, equipment, or means which it heats may do with typical heating means as the heater which uses hot plate, iron, hot roller, carbon or white titanium etc.

As for photothermographic material where protective layer which relates to more preferably this invention is provided, contacting with heating means, heat treatment to do surface the side which possesses protective layer, in addition it is desirable from the point of thermal efficiency, workability, while contacting heat roll, conveys said aspect and when doing uniform heating, heat treatment does and ~~development~~ ~~development~~ ~~development~~

## 【0236】

本発明の熱現像感光材料の露光は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ(780nm、820nm)がより好ましく用いられる。

## 【0237】

本発明において、露光はレーザ走査露光により行なうことが好ましいが、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いることが好ましい。

## 【0238】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザ走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55~88度、より好ましくは60~86度、更に好ましくは65~84度、最も好ましくは70~82度であることをいう。

## 【0239】

レーザ光が、感光材料に走査されるときの感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200μm以下、より好ましくは100μm以下である。

これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。

なお、ビームスポット直径の下限は10μmである。

このようなレーザ走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

## 【0240】

また、本発明における露光は縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行なうことも好ましい。

縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

## 【0241】

縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重置をかける、等の方法がよ

develops densely is desirable.

## [0236]

If exposure of photothermographic material of this invention is infrared light limits, it is applicable in every light source, but laser power is high power, from or other point which can designate photosensitive material as transparent, it can use infrared semiconductor laser (780 nm, 820 nm) more desirably.

## [0237]

Regarding to this invention, it exposes with laser scanning light exposure, it is desirable densely, but exposed surface of photosensitive material and angle which scan laser light forms substantially become vertical and laser scanning lamp where is not densely used, it is desirable densely.

## [0238]

Here, preferably 55~88 degrees, more preferably 60~86 degrees, furthermore a most preferably 70~82 second it is a degree of preferably 65~84 and "Substantially it becomes vertical, densely is not. "with as angle which is closest in laser scan vertically, you say densely.

## [0239]

When laser light, scan being done in photosensitive material, beam spot diameter with the photosensitive material exposed surface is preferably 200 ;mu m or less, more preferably 100 ;mu m or less.

As for this, one where spot diameter is small decreases offset angle from verticality of laser incident angle, る it is desirable in point.

Furthermore, lower limit of beam spot diameter is 10;mu m.

Relates, to occurrence or other reflected light of interference fringe way image deterioration which unevenness by doing this kind of laser scanning light exposure is reduced, it is possible densely.

## [0240]

In addition, exposure in this invention doing making use of laser scanning lamp which gives out scan laser light which is a vertical multi is desirable.

In comparison with scan laser light of vertical single mode occurrence or other image deterioration of interference fringe way unevenness decreases.

## [0241]

To vertical multi it converts, with combination wave, the return light is utilized, high frequency superimposition is

い。

なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が 5nm 以上、好ましくは 10nm 以上になるとよい。

露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常 60nm 程度である。

#### 【0242】

又、本発明においては熱現像感光材料が、現像時において、溶剤を 5~1000mg/m<sup>2</sup> の範囲で含有していることが好ましい。

好ましくは、100~500mg/m<sup>2</sup> であるように調整することが必要である。

それにより高感度、低カブリ、最高濃度の高い感光材料となる。

#### 【0243】

本発明において溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、イソフォロン等のケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類、イソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、塩化メチレン、ジクロルベンゼン等の塩化物類、炭化水素類等が挙げられる。

その他水、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、トルイジン、テトラヒドロフラン、酢酸等が挙げられる。

但しこれらに限定されるものではない。

又、これらの溶剤は、単独、または、数種類組み合わせることができる。

#### 【0244】

尚、感光材料中の上記溶剤の含有量は塗布工程後の乾燥工程等における温度条件等の条件変化によって調整できる。

又、当該溶剤の含有量は含有させた溶剤を検出するに適した条件下におけるガスクロマトグラフィーで測定できる。

applied, or other method is good.

Furthermore, vertical multi, exposure wavelength is not single, it meansdensely, usually amount fabric of exposure wavelength 5 nm or greater, preferably 10 nm or greater should havebecome.

There is not especially restriction in upper limit of amount fabric of exposure wavelength. They are usually 60 nm extent.

#### 【0242】

Regarding to also, this invention, photothermographic material, contains solvent in range of 5 -1000 mg/m<sup>2</sup> in when developing, it is desirable densely.

As been a preferably, 100~500 mg/m<sup>2</sup>, you adjust it is necessary densely.

It becomes photosensitive material where high sensitivity, low fog, maximum concentration is high with that.

#### 【0243】

Regarding to this invention, for example acetone, methylethyl ketone, isophorone or other ketones, methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, cyclohexanol, benzyl alcohol or other alcohols, ethylene glycol, diethylene glycol and triethylene glycol, the propylene glycol, hexylene glycol or other glycols, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether or other ether alcohols, isopropyl ether or other ethers, ethylacetate, butyl acetate or other esters, methylene chloride, dichlorobenzene or other chloride and hydrocarbons etc are listed as solvent.

In addition you can list water and formamide, dimethylformamide, toluidine, tetrahydrofuran, acetic acid etc.

However it is not something which is limited in these, alone, or several types it combines these solvent of also, and, ispossible densely.

#### 【0244】

Furthermore as for content of above-mentioned solvent in photosensitive material you can adjust with temperature condition or other condition change in drying process etc after coating process.

As for content of also, this said solvent it can measure with gas chromatography in under condition which is suited in order to detect solvent which iscontained.

【0245】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0246】

## 実施例 1

〔下引済み写真用支持体の作製〕市販の 2 軸延伸熱固定済みの厚さ 175  $\mu\text{m}$  の、光学濃度で 0.170(コニカ株式会社製デンシトメータ PDA-65 にて測定)に青色着色した PET フィルムの両面に 8W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液 a-1 を乾燥膜厚 0.8  $\mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 A-1 とし、また反対側の面に下記下引塗布液 b-1 を乾燥膜厚 0.8  $\mu\text{m}$  になるように塗設し乾燥させて下引層 B-1 とした。

【0247】

|   |                |
|---|----------------|
| 《下引塗布液a-1》ブチルアクリレート(30質量%)t-ブチルアクリレート(20質量%)スチレン(25質量%)2-ヒドロキシエチルアクリレート(25質量%) の共重合体ラテックス液(固体分30%) C-1  | 270 g<br>0.6g  |
| [undercoating solution a - 1 ] butyl acrylate (30 mass % ) t-butyl acrylate (20 mass % ) styrene (25 mass % ) 2 -hydroxyethyl acrylate copolymer latex solution (solid component 30 % ) C - 1 of (25 mass % )   | 270<br>g0.6g   |
| ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア)  | 0. 8g          |
| hexamethylene - 1,6 - screw (ethylene urea )  | 0.8 g          |
| 水で1Lに仕上げる《下引塗布液b-1》ブチルアクリレート(40質量%)スチレン(20質量%)グリシジルアクリレート(40質量%) の共重合体ラテックス液(固体分30%) C-1  | 270 g<br>0. 6g |
| copolymer latex solution (solid component 30 % ) C - 1 of [undercoating solution b - 1 ] butyl acrylate (40 mass % ) styrene (20 mass % ) glycidyl acrylate (40 mass % ) which with thewater is finished in 1 L | 270<br>g0.6g   |
| ヘキサメチレン-1, 6-ビス(エチレンウレア)  | 0. 8g          |
| hexamethylene - 1,6 - screw (ethylene urea )  | 0.8 g          |
| 水で1Lに仕上げる   |                |
| With water in 1 L it finishes   |                |

引き続き、下引層 A-1 及び下引層 B-1 の上表面に、8W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電を施し、下引層 A-1 の上には、下記下引上層塗布液 a-2 を乾燥膜厚

【0245】

## 【Working Example(s)】

Below, listing Working Example, you explain this invention in detail, but the this invention is not limited in these.

【0246】

## Working Example 1

With optical density of thickness 175 ; $\mu\text{m}$  of "Production of subbing being completed photography support " commercial biaxial drawing heat-set being completed blue is colored it administered corona treatment of equivalent to 8 W/m<sup>2</sup>\* to both surfaces of PET film which in 0.170 (Konica Corporation (DB 69-055-2815 ) make it measures with densitometer PDA-65 ), in order to become dry film thickness 0.8 ; $\mu\text{m}$ , coating it did below-mentioned undercoating solution a-1 in the one surface and dried and made subbing layer A-1, in addition in surface of the opposite side thebelow-mentioned undercoating solution b-1 in order to become dry film thickness 0.8 ; $\mu\text{m}$ , coating it did and dried it made subbing layer B-1.

【0247】

|   |  |
|---|--|
| Continuously, it administered corona discharge of equivalent to 8 W/m <sup>2</sup> * to top surface of subbing layer A-1 and subbing layer B-1,, coating it did on subbing layer A-1 as subbing top |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |

0.1  $\mu\text{m}$  になる様に下引上層 A-2 として、下引層 B-1 の上には下記下引上層塗布液 b-2 を乾燥膜厚 0.8  $\mu\text{m}$  になる様に帯電防止機能をもつ下引上層 B-2 として塗設した。

layer B-2 which has antistatic function on subbing layer B-1 in order to become the dry film thickness 0.1  $\mu\text{m}$ , with below-mentioned subbing top layer coating solution a-2 as subbing top layer A-2, in order to become dry film thickness 0.8  $\mu\text{m}$ , below-mentioned subbing top layer coating solution b-2.

【0248】

[0248]

|   |  |
|---|--|
| 《下引上層塗布液a-2》  |  |
| [subbing top layer coating solution a - 2 ]   |  |
| ゼラチン O. C-1 C-2 C-3 シリカ粒子(平均粒径3 $\mu\text{m}$ )   | 4g/m <sup>2</sup> になる質量 0. 2g 0. 2g<br>0. 1g 0. 1g             |
| gelatin 0.C - 1 C - 2 C - 3 silica particle (average particle diameter 3 $\mu\text{m}$ )  | mass 0.2g 0.2g 0.1 g 0.1 g which<br>becomes 4 g/m <sup>2</sup> |
| 水で1Lに仕上げる《下引上層塗布液b-2》C-4 C-5を成分とするラテックス液(固形分20%)  | 60g 80g  |
| latex liquid which designates [subbing top layer coating solution b - 2 ] C - 4 C - 5 which with water isfinished in 1 L as component (solid component 20 % ) | 60 g 80g   |
| 硫酸アンモニウム C-6 ポリエチレングリコール(質量平均分子量600)  | 0. 5g 12g 6g   |
| ammonium sulfate C - 6 polyethylene glycol (mass average molecular weight 600 )   | 0.5 g 12g 6g   |
| 水で1Lに仕上げる   |  |
| With water in 1 L it finishes   |  |

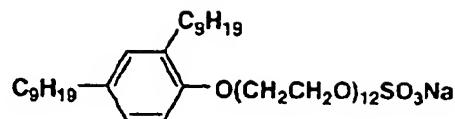
【0249】

[0249]

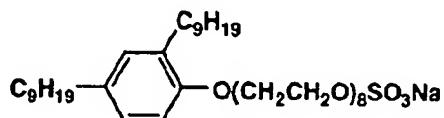
【化 63】

[Chemical Formula 63]

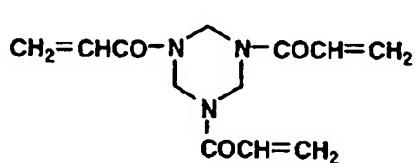
(C-1)



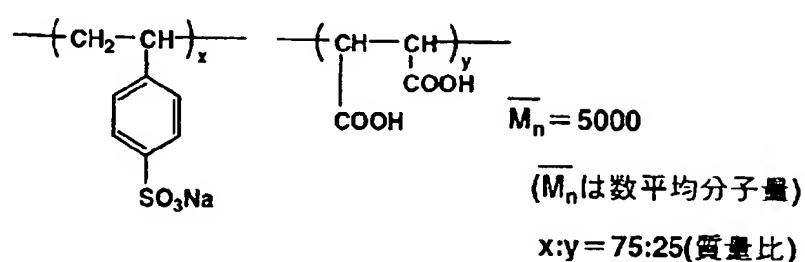
(C-2)



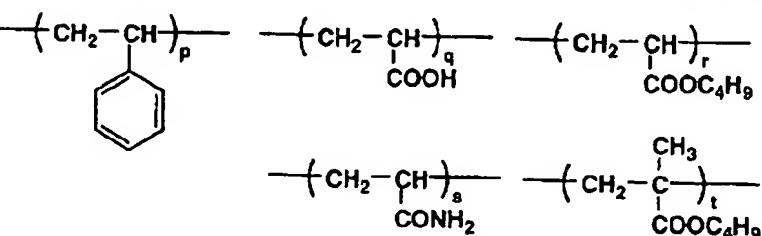
(C-3)



(C-4)



(C-5)

 $p:q:r:s:t = 40:5:10:5:40 \text{ (質量比)}$ 

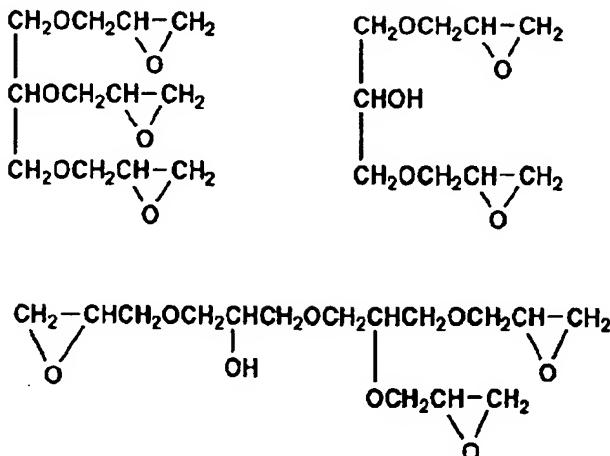
【0250】

[0250]

【化 64】

[Chemical Formula 64]

(C-6)



の3種の混合物

【0251】

《バック面側塗布》メチルエチルケトン(MEK)830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(EastmanChemical社、CAB381-20)84.2g及びポリエステル樹脂(Bostic社、VitelPE2200B)4.5gを添加し、溶解した。

次に、溶解した液に、0.30gの赤外染料1を添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したF系活性剤(旭硝子社、サーフロンKH40)4.5gとF系活性剤(大日本インク社、メガファッグF120K)2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。

最後に、メチルエチルケトンに1質量%の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ(W.R.Grace社、シロイド64X6000)を75g添加、攪拌しバック面側用の塗布液を調製した。

【0252】

【化65】

[0251]

While [back surface coating] methyl ethyl ketone (MEK) agitating 830 g, cellulose acetate butanoate (EastmanChemical corporation, CAB381-20) 84.2 g and polyester resin (Bostic corporation, VitelPE2200B) it added 4.5 g, melted.

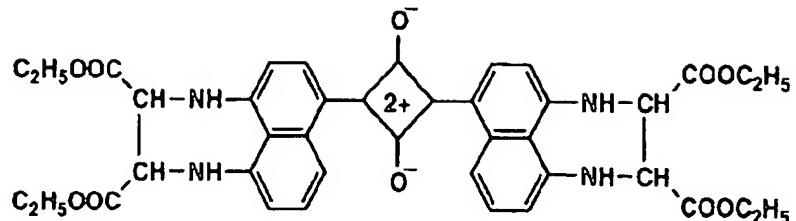
Until next, it adds infrared dye 1 of 0.30 g to liquid which is melted, furthermore F-based surfactant which is melted in methanol 43.2g (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) corporation, Surfron KH40) 4.5 g and F-based surfactant (Dainippon Ink & Chemicals corporation, mega ファッグ F120K) it adds 2.3 g, melts it agitated in the fully.

Lastly, 75 g it added, agitated silica (W.R.Grace corporation, Syloid 64X6000) which in methyl ethyl ketone with concentration of 1 mass% is dispersed with dissolver type homogenizer and manufactured coating solution for back surface side.

[0252]

[Chemical Formula 65]

## 赤外染料1



[0253]

このように調製したパック面塗布液を、前記下引済み支持体のB-2層上に乾燥膜厚が3.5  $\mu$ mになるように押し出しコーテーにて塗布、乾燥を行った。

乾燥温度 100°C、露天温度 10°Cの乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

〔0254〕

[0253]

This way in order back surface coating solution which is manufactured, on B-2 layers of theaforementioned subbing being completed support for dry film thickness to become  $3.5\mu\text{m}$ , coating fabric, drying was done with extrusion coater.

5 min applying making use of dry air of drying temperature 100 °C, open-air temperature 10 °C it dried.

[0254]

|   |         |
|---|---------|
| 〔感光材料の作製〕〔感光性ハロゲン化銀乳剤Aの調製〕A1フェニルカルバモイル化ゼラチン   | 88.3g   |
| "Production of photosensitive material" [Manufacturing photosensitive silver halide emulsion A] A1 phenyl carbamoylated gelatin | 88.3 g  |
| 化合物(A)(10%メタノール水溶液)   | 10ml    |
| compound (A) (10% methanol water solution)  | 10 ml   |
| 臭化カリウム  | 0.32g   |
| potassium bromide   | 0.32 g  |
| 水で5429mlに仕上げるB10.67mol/L硝酸銀水溶液 C1   | 2635ml  |
| B10.67 mol/l silver nitrate aqueous solution C1 which with water is finished in 5429 ml   | 2635 ml |
| 臭化カリウム  | 51.55g  |
| potassium bromide   | 51.55 g |
| 沃化カリウム  | 1.47g   |
| potassium iodide  | 1.47 g  |
| 水で660mlに仕上げるD1  |         |

|   |   |
|---|---|
| D1 which with water is finished in 660 ml   |   |
| 臭化カリウム  | 154. 9g   |
| potassium bromide   | 154.9 g   |
| 沃化カリウム  | 4. 41g  |
| potassium iodide  | 4.41 g  |
| 塩化イリジウム(1%溶液)   | 0. 93ml   |
| iridium chloride (1% solution )   | 0.93 ml   |
| 水で1982mlに仕上げるE10. 4mol/L臭化カリウム水溶液 F1  | 下記銀電位制御量  |
| E10.4 mol/l aqueous potassium bromide solution F1 which with water is finished in 1982 ml | Below-mentioned silver potential control quantity |
| 水酸化カリウム   | 0. 71g  |
| potassium hydroxide   | 0.71 g  |
| 水で20mlに仕上げるG156%酢酸水溶液 H1  | 18. 0ml   |
| G156 % aqueous acetic acid solution H1 which with water is finished in 20 ml              | 18.0 ml   |
| 無水炭酸ナトリウム   | 1. 72g  |
| anhydrous sodium carbonate  | 1.72 g  |
| 水で151mlに仕上げる  |   |
| With water in 151 ml it finishes  |   |

化 合 物  
 (A):HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H  
 (m+n=5~7)

特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に示される混合攪拌機を用いて溶液(A1)に溶液(B1)の 1/4 量及び溶液(C1)全量を温度 45°C、pAg8.09 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。

1 分後、溶液(F1)の全量を添加した。

この間 pAg の調整を(E1)を用いて適宜行った。

compound (A):HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H

(m+n=5~7)

While in solution (A1) controlling 1/4 quantity and solution (C1) total amount of solution (B1) in temperature 45 °C、pAg 8.09 Japan Examined Patent Publication Sho 58-58288 number, same making use of the mixer which is shown in 58-58289, requiring 4 min 45 second with simultaneous mixing method ,it added, did nucleus formation .

1 min later, total amount of solution (F1) was added.

You adjusted pAg at this time making use of (E1) as needed.

6分間経過後、溶液(B1)の3/4量及び溶液(D1)の全量を、温度45°C、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した。

5分間攪拌した後、40°Cに降温し、溶液(G1)を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分2000mlを残して上澄み液を取り除き、水を10リットル加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除き、更に水を10リットル加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。

沈降部分1500mlを残し、上澄み液を取り除いた後、溶液(H1)を加え、60°Cに昇温し、更に120分攪拌した。

最後にpHが5.8になるように調整し、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加し、感光性ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

#### 【0255】

この乳剤は平均粒子サイズ0.058μm、粒子サイズの変動係数12%、[100]面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

#### 【0256】

《粉末有機銀塩Aの調製》4720mlの純水にベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80°Cで溶解した。

次に1.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸20mlを加えた後、55°Cに冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。

上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55°Cに保ったまま、45.3gの上記の感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し5分間攪拌した。

#### 【0257】

次に1mol/Lの硝酸銀溶液468.4mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。

その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。

その後、排水の電導度が2μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水

While 6 -minute after elapsing, controlling 3/4 quantity of solution (B1) and total amount of solution (D1), in temperature 45 °C, pAg 8.09, 14 min 15 second applying with simultaneous mixing method, it added.

5 min after agitating, 40 °C cooling it did, total amount added the solution (G1), settling did silver halide emulsion.

Leaving settling portion 2000 ml, it removed supernatant, 10 liter added water, the after stirring, settling did silver halide emulsion for second time.

settling portion 1500 ml was left, supernatant was removed, furthermore water 10 liter was added, after stirring, silver halide emulsion settling was done.

It left settling portion 1500 ml, after removing supernatant, 60 °C temperature rise it did including solution (H1), furthermore 120 min agitated.

In order for pH to become lastly 5.8, you adjusted, in order to become silver amount per mole 1161g, you added water, acquired photosensitive silver halide emulsion A.

#### [0255]

This emulsion was monodisperse cubic silver iodobromide particle of variance 12%、surface ratio 92% of average particle size 0.058 ;μm、particle size.

#### [0256]

[Manufacturing powder organic silver salt A] behenic (docosanoic) acid 130.8g、arachidic acid 67.7g、stearic acid 43.6g、palmitic acid 2.3g 80 °C with was melted in pure water of 4720 ml.

It added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5 mol/l next and after adding concentrated nitric acid 20 ml, 55 °C cooling, it acquired fatty acid sodium salt solution.

temperature of above-mentioned fatty acid sodium salt solution 55 °C while it was maintained, it added above-mentioned photosensitive silver halide emulsion A and pure water 450 ml of 45.3 g and 5 min agitated.

#### [0257]

2 min applying silver nitrate solution 468.4 ml of 1 mol/l next, it added, 10 min agitated and acquired organosilver salt dispersion.

After that, it moved organosilver salt dispersion which is acquired to water wash container, the after stirring、standing doing including deionized water, floating separating organosilver salt dispersion, it removed water soluble salt of lower.

After that, until electrical conductivity of wastewater becomes 2;μS/cm, it repeated water wash、wastewater with

を実施した後、得られたケーキ状の有機銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー(株式会社セイシン企業製)を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により含水率が0.1%になるまで乾燥して有機銀塩の乾燥済み粉末有機銀塩Aを得た。

#### 【0258】

なお、有機銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

《粉末有機銀塩Bの調製》4720mlの純水にベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g、パルミチン酸2.3gを80°Cで溶解した。

次に1.5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し濃硝酸6.9mlを加えた後、55°Cに冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。

上記の脂肪酸ナトリウム溶液の温度を55°Cに保ったまま、45.3gの上記の感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し5分間攪拌した。

#### 【0259】

次に1mol/Lの硝酸銀溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し有機銀塩分散物を得た。

以下粉末有機銀塩Aを調製するのと同様にして粉末有機銀塩Bを得た。

#### 【0260】

《粉末有機銀塩Cの調製》4720mlの純水にベヘン酸217.6g、アラキジン酸28.2g、ステアリン酸6.4gを90°Cで溶解した。

次に4mol/LのNaOH93.3mlを添加し40°Cに冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。

上記脂肪酸ナトリウム溶液を40°Cに保ったまま45.3gの感光性ハロゲン化銀乳剤Aと純水450mlを添加し5分間攪拌した。

以下粉末有機銀塩Aを調製するのと同様にして粉末有機銀塩Cを得た。

#### 【0261】

《予備分散液Aの調製》ポリビニルブチラール粉末(Monsanto社製、Butvar B-79)14.57gをメチルエチルケトン1457gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディグリバ-

deionized water, after executing centrifugal dewatering, until moisture content becomes 0.1%, making use of air stream method dryer flush jet drier (Seishin Enterprise Co. Ltd. (DN 69-077-8345) make), depending upon the operating condition of nitrogen gas atmosphere and dryer inlet hot air temperature drying organic silver salt of cake which is acquired, it acquired dried powder organic silver salt A of organic silver salt.

#### 【0258】

Furthermore, infrared moisture analyzer was used to moisture content measurement of organic silver salt composition.

[Manufacturing powder organic silver salt B] behenic (docosanoic) acid 130.8g, arachidic acid 67.7g, stearic acid 43.6g, palmitic acid 2.3g 80 \* with was melted in pure water of 4720 ml.

It added sodium hydroxide water solution 540.2 ml of 1.5 mol/l next and after adding concentrated nitric acid 6.9 ml, 55 \* cooling, it acquired fatty acid sodium salt solution.

temperature of above-mentioned fatty acid sodium salt solution 55 \* while it was maintained, it added above-mentioned photosensitive silver halide emulsion A and pure water 450 ml of 45.3 g and 5 min agitated.

#### 【0259】

2 min applying silver nitrate solution 702.6 ml of 1 mol/l next, it added, 10 min agitated and acquired organosilver salt dispersion.

That below powder organic silver salt A is manufactured, powder organic silver salt B was acquired to similar.

#### 【0260】

[Manufacturing powder organic silver salt C] behenic (docosanoic) acid 217.6g, arachidic acid 28.2g, stearic acid 6.4g 90 \* with was melted in pure water of 4720 ml.

It added NaOH93.3 ml of 4 mol/l next and 40 \* cooled and acquired the fatty acid sodium salt solution.

Above-mentioned fatty acid sodium salt solution 40 \* while it was maintained it added the photosensitive silver halide emulsion A and pure water 450 ml of 45.3 g and 5 min agitated.

That below powder organic silver salt A is manufactured, powder organic silver salt C was acquired to similar.

#### 【0261】

While [Manufacturing preparatory dispersion A] poly (vinyl butyral) powder (Monsanto supplied, Butvar B-79) melting 14.57 g in methylethyl ketone 1457g, agitating with VMA-GETZMANN supplied dissolver DISPERMAT CA-40

DISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら粉末有機銀塩 A500g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 A を調製した。

【0262】

《予備分散液 B 及び C の調製》粉末有機銀塩 A を粉末有機銀塩 B 及び C にかえた以外は予備分散液 A を調製するのと同様にして予備分散液 B 及び C を調製した。

【0263】

《感光性乳剤分散液 1 の調製》予備分散液 A をポンプを用いてミル内滞留時間が 10 分間となるように、0.5mm 径のジルコニアビーズ(東レ製トレスラム)を内容積の 80%充填したメディア型分散機 DISPERMAT SL-C12EX 型(VMA-GETZMANN 社製)に供給し、ミル周速 13m/s にて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液 1 を調製した。

【0264】

《感光性乳剤分散液 2 の調製》予備分散液 B をミル内滞留時間が 3 分間となるように、感光性乳剤分散液 1 の調製に使用した分散機に供給し、ミル周速 13m/s にて分散を行ない、感光性乳剤分散液 2 を調製した。

【0265】

《感光性乳剤分散液 3 の調製》予備分散液 B をミル内滞留時間が 1.5 分間となるように、感光性乳剤分散液 1 の調製に使用した分散機に供給し、ミル周速 8m/s にて分散を行ない、感光性乳剤分散液 3 を調製した。

【0266】

《感光性乳剤分散液 4 の調製》予備分散液 C をミル内滞留時間が 3 分間となるように、感光性乳剤分散液 1 の調製に使用した分散機に供給し、ミル周速 8m/s にて分散を行ない、感光性乳剤分散液 4 を調製した。

【0267】

《安定剤液の調製》1.0g の安定剤 1、0.31g の酢酸カリウムをメタノール 4.97g に溶解し安定剤液を調製した。

【0268】

M type adding powder organic silver salt A500g gradually, itmanufactured preparatory dispersion A by mixing to fully.

【0262】

[Manufacturing preparatory dispersion B and C ] powder organic silver salt A powder organic silver salt B and other than applying to the C, that preparatory dispersion A is manufactured, preparatory dispersion B and C weremanufactured to similar.

【0263】

In order for residence time inside mill 10 min ago [Manufacturing photosensitive emulsion dispersion 1 ] preparatory dispersion A making use of pump, zirconia beads (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 ) make pick-up セ ram ) of 0.5 mm diameter 80% of internal volume was supplied to media type dispersing machine DISPERMAT SL-C12EX type (VMA-GETZMANNsupplied ) which is filled, photosensitive emulsion dispersion 1 wasmanufactured by dispersing with mill perimeter speed 13 m/s .

【0264】

It supplied to dispersing machine which in order for residence time inside mill to become 3 min, uses [Manufacturing photosensitive emulsion dispersion 2 ] preparatory dispersion B for manufacturing photosensitive emulsion dispersion 1,dispersed with mill perimeter speed 13 m/s , manufactured photosensitive emulsion dispersion 2.

【0265】

It supplied to dispersing machine which in order for residence time inside mill to become 1.5 min, uses [Manufacturing photosensitive emulsion dispersion 3 ] preparatory dispersion B for manufacturing photosensitive emulsion dispersion 1,dispersed with mill perimeter speed 8 m/s , manufactured photosensitive emulsion dispersion 3.

【0266】

It supplied to dispersing machine which in order for residence time inside mill to become 3 min, uses [Manufacturing photosensitive emulsion dispersion 4 ] preparatory dispersion C for manufacturing photosensitive emulsion dispersion 1,dispersed with mill perimeter speed 8 m/s , manufactured photosensitive emulsion dispersion 4.

【0267】

[Manufacturing stabilizer liquid ] potassium acetate of stabilizer 1、0.31 g of 1.0 g was melted in methanol 4.97g and the stabilizer liquid was manufactured.

【0268】

《赤外増感色素液の調製》19.2mg の赤外増感色素 1、1.488g の 2-クロロ-安息香酸、2.779g の安定剤 2 及び 365mg の 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを 31.3ml の MEK に暗所にて溶解し赤外増感色素液を調製した。

## 【0269】

《添加液 a の調製》現像剤としての 1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパンを 27.98g と 1.54g の 4-メチルフタル酸、0.48g の前記赤外染料 1 を MEK110g に溶解し添加液 a とした。

## 【0270】

《添加液 b の調製》3.56g のカブリ防止剤 2、3.43g のフタラジンを MEK40.9g に溶解し添加液 b とした。

## 【0271】

《感光層塗布液の調製》不活性気体雰囲気下(窒素 97%)において、前記感光性乳剤分散液 1(50g)及び MEK15.11g を攪拌しながら 21°C に保溫し、表 1 に記載の有機増感剤(0.5%メタノール溶液)1000 μl を加え、2 分後にカブリ防止剤 1(10%メタノール溶液)390 μl を加え、1 時間攪拌した。

さらに臭化カルシウム(10%メタノール溶液)494 μl を添加して 30 分攪拌した。

続いて、安定剤液 167ml を添加して 10 分間攪拌した後、1.32g の前記赤外増感色素液を添加して 1 時間攪拌した。

その後、温度を 13°C まで降温してさらに 30 分攪拌した。

13°C に保溫したまま、ポリビニルブチラール(Monsanto 社 Butvar B-79)13.31g を添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸(9.4 質量%MEK 溶液)1.084g を添加して 15 分間攪拌した。

さらに攪拌を続けながら、12.43g の添加液 a、1.6ml の DesmodurN3300(モーベイ社製の脂肪族イソシアネート 10%MEK 溶液)、4.27g の添加液 b 及び表 1 に記載の画像安定化剤を順次添加し攪拌することにより感光層塗布液を得た。

## 【0272】

《マット剤分散液の調製》セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical 社、7.5g の CAB171-15)を MEK42.5g に溶解し、その中に、

[Manufacturing infrared sensitizing dye liquid] Were melted 2-chloro-benzoic acid, 2.779g 5-methyl-2-mercaptopbenzimidazole in MEK of 31.3 ml of the stabilizer 2 and 365 mg of infrared sensitizing dye 1, 1.488g of 19.2 mg with dark place and infrared sensitizing dye liquid was manufactured.

## [0269]

As [Manufacturing added liquid a] developer 1 and 1-screw (2-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-2-methyl propane it melted 4-methyl phthalic acid, 0.48g the aforementioned infrared dye 1 of 27.98 g and 1.54 g in MEK 110 g and made added liquid a.

## [0270]

[Manufacturing added liquid b] It melted phthalazine of antifogging agent 2, 3.43g of 3.56 g in MEK 40.9g and made added liquid b.

## [0271]

In (nitrogen 97%) under [Manufacturing photosensitive layer coating solution] inert gas atmosphere, while agitating aforementioned photosensitive emulsion dispersion 1 (50 g) and MEK 15.11g, 1 hour it agitated 2 min later antifogging agent 1 (10% methanol solution) including 390;μl, 21\* temperature-holding it did, organic sensitizer which is stated in Table 1 (0.5% methanol solution) including 1000;μl.

Furthermore calcium bromide (10% methanol solution) adding 494;μl, 30 min it agitated.

Consequently, adding stabilizer liquid 167 ml, 10 min after agitating, adding the aforementioned infrared sensitizing dye liquid of 1.32 g, 1 hour it agitated.

After that, 13\* to cooling doing temperature, furthermore 30 min it agitated.

13\* while temperature-holding it is done, poly(vinyl butyral) (Monsanto corporation Butvar B-79) adding 13.31 g, 30 min after agitating, tetrachlorophthalic acid (9.4 mass% MEK solution) adding 1.084 g, 15 min it agitated.

Furthermore while continuing churning, DesmodurN3300 of added liquid a, 1.6 ml of 12.43 g (Mho ベ aliphatic isocyanate 10% MEK solution of I supplied), sequential it added added liquid b of 4.27 g and and image stabilizer which is stated in Table 1 it acquired photosensitive layer coating solution by agitating.

## [0272]

It melted [Manufacturing matte agent dispersion] cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical corporation, CAB171-15 of 7.5 g) in MEK 42.5g, among those, calcium carbonate

炭酸カルシウム(Speciality Minerals 社、Super-Pflex200)5g を添加し、ディゾルバー型ホモナイザーにて 8000rpm で 30min 分散しマット剤分散液を調製した。

【0273】

《表面保護層塗布液の調製》MEK(メチルエチルケトン)865g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical 社、CAB171-15)を 96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社、パラロイド A-21)を 4.5g、ビニルスルホン化合物(VSC)を 1.5g、ベンズトリアゾールを 1.0g、F 系活性剤(旭硝子社、サーフロン KH40)を 1.0g、添加し溶解した。

次に上記マット剤分散液 30g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

【0274】

【化 66】

(Speciality Minerals corporation, Super-Pflex200 )added 5 g, with dissolver type homogenizer 30 min dispersed with 8000 rpm and manufactured matte agent dispersion.

【0273】

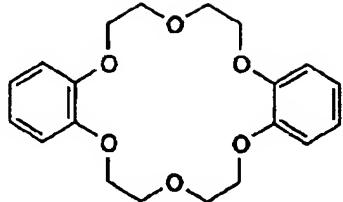
While [Manufacturing surface-protecting layer coating solution ] MEK (methylethyl ketone ) agitating 865 g, cellulose acetate butanoate (Eastman Chemical corporation, CAB171-15 ) 96 g、 poly methyl methacrylic acid (Rohm&Haas corporation, Paraloid A-21 )4.5 g、 vinyl sulfone compound (VSC ) 1.5 g、 benztriazole 1.0 g、 it added 1.0 g、 F-based surfactant (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888 ) corporation, Surfron KH40 ) and melted.

Adding above-mentioned matte agent dispersion 30g next, it agitated, manufactured the surface-protecting layer coating solution.

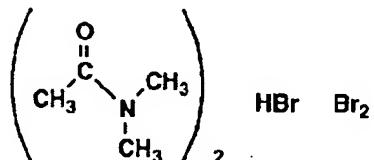
【0274】

【Chemical Formula 66】

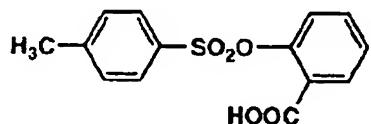
## 安定剤1



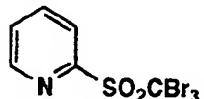
## かぶり防止剤1



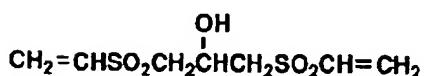
## 安定剤2



## かぶり防止剤2



## VSC



## 赤外増感色素1



【0275】

《感光材料の作製》前記感光層塗布液と表面保  
護層塗布液を混合して、得た混合液を基に、前記感光層と表面保護層を形成する。

[0275]

[Production of photosensitive material] aforementioned

護層塗布液を、前記バック面塗布の逆面に押し出しコーテーを用いて同時に重層塗布することにより感光材料 101 を作製した。

塗布は、感光層は塗布銀量  $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 、表面保護層は乾燥膜厚で  $2.5\mu\text{m}$  になる様にして行った。

その後、乾燥温度  $75^\circ\text{C}$ 、露点温度  $10^\circ\text{C}$  の乾燥風を用いて、10 分間乾燥を行った。

#### 【0276】

次いで、感光性乳剤分散液 1 の代わりに、上記記載の感光性乳剤分散液 2~4 を各々用いる以外は、感光材料 101 の作製と同様にして、感光材料 102~114 を作製した。

#### 【0277】

##### 【評価】

《有機銀塩の粒径と厚さの測定》分散後の有機銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡(日本電子製、2000FX 型)を用いて直接倍率 5000 倍で撮影し、スキャナーにてネガをデジタル画像として取り込み、画像処理装置 LUZEXIII(ニコレ社製)を用いて 300 個の粒径を測定し、この平均値を求めた。

#### 【0278】

次に厚さを求めるため、支持体上に塗布された感光性層を接着剤によりホルダーに貼り付け、支持体面と垂直な方向にダイヤモンドナイフを用いて厚さ  $0.1\sim0.2\mu\text{m}$  の超薄切片を作製した。

超薄切片を銅メッシュに支持させ、グロー放電により親水化されたカーボン膜上に移し液体窒素により $-130^\circ\text{C}$  以下に冷却しながら上記透過型電子顕微鏡を用いて、倍率 5,000~40,000 で明視野像を観察し画像をフィルムに記録した。

この画像を画像処理装置 LUZEXIII(ニコレ社製)を用いて 300 個の厚さを測定し、この平均値を求めた。

#### 【0279】

《露光及び現像処理》上記のように作製した感光材料の乳剤面側から、高周波重畳にて波長

photosensitive layer coating solution and surface-protecting layer coating solution, photosensitive material 101 was produced in reverse surface of aforementioned back surface coating fabric simultaneously by double layer coating doing making use of extrusion coater.

As for coating fabric, coated silver amount  $1.5\text{g}/\text{m}^2$ , surface-protecting layer in order with dry film thickness to become  $2.5\mu\text{m}$ , it did photosensitive layer.

After that, 10 min drying were done making use of dry air of the drying temperature  $75^\circ\text{C}$ 、dew point temperature  $10^\circ\text{C}$ .

#### 【0276】

photosensitive emulsion dispersion 2~4 which next, in place of photosensitive emulsion dispersion 1, is stated on description above each other than using, photosensitive material 102~114 was produced to similar to the production of photosensitive material 101.

#### 【0277】

##### "Appraisal"

Diluting organic silver salt after [particle diameter of organic silver salt and measurement of thickness] dispersing, it dispersed on carbon support membrane equipped grid, it photographed directly at magnification 5000 time making use of transmission electron microscope (JEOL make and 2000 FX type), it took in negative with scanner as digital image, it measured 300 particle diameter making use of image processing device LUZEXIII (Nicolet supplied), sought this mean.

#### 【0278】

In order to seek thickness next, photosensitive layer which coating fabric is done was stuck to holder on support with adhesive, ultrathin slice of thickness  $0.1\sim0.2\mu\text{m}$  was produced in support surface and vertical direction making use of diamond knife.

Supporting ultrathin slice in copper mesh, while moving on carbon film which the hydrophilicization is done, due to glow discharge and - cooling in  $130^\circ\text{C}$  or below with the liquid nitrogen you observed transparent view image with magnification 5,000~40,000 making use of the above-mentioned transmission electron microscope, recorded image to film.

300 thickness were measured this image making use of image processing device LUZEXIII (Nicolet supplied), this mean was sought.

#### 【0279】

As in [exposure and development treatment] description above exposure was given with laser scan from the emulsion

800nm~820nm の縦マルチモード化された半導体レーザを露光源とした露光機によりレーザ走査による露光を与えた。

この際に、感光材料の露光面と露光レーザ光の角度を 75 度として画像を形成した。

(なお、当該角度を 90 度とした場合に比べムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。)その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、110°Cで 15 秒熱現像処理した。

その際、露光及び現像は 23°C、50%RH に調湿した部屋で行った。

得られた画像を濃度計により測定し、感度(未露光部分よりも 1.0 高い濃度を与える露光量の比の逆数)及びカブリを評価した。

感度は感光材料 101 の感度を 100 とする相対値で示した。

#### 【0280】

《画像保存性の評価》写真性能の評価と同様に保存条件 A 下で 10 日放置後現像処理をした感光材料を更に 25°C、55%RH で 7 日間蛍光灯下に放置した後、色調を観察し、下記基準に基づき評価した。

これも表 1 に示した。

#### 【0281】

|                 |  |
|-----------------|--|
| ランク 5<br>4 3 2  | 評価基準全く問題ない色調実技上問題の無い色調僅かに黄色味を帯びているが、問題ない色調不快な色調であり、問題となる可能性がある色調   |
| rank 5 4<br>3 2 | evaluation standard completely color which does not have problem with respect to color practical skill which is not problem it has the yellowness barely, but with color unpleasant color which is not problem, color which is possibility which becomes problem |
| 1               | 明らかに顕著な変化が認められ、実技上問題となる色調  |
| 1               | color where it can recognize marked change clearly, becomes the problem with respect to practical skill  |

《フィルム中の溶媒含有量の測定》フィルム面積として 46.3cm<sup>2</sup>を切り出し、これを 5mm 程度に細かく刻んで専用バイアル瓶に収納しセプタムとアルミキャップで密閉した後、ヒューレット・パッ

surface side of photosensitive material which is produced, to vertical multiple modes of the wavelength 800 nm~820 nm with exposure apparatus which designates semiconductor laser which is converted as exposure source with high frequency superimposition .

In this case, image was formed as 75 -degree with exposed surface of the photosensitive material and angle of exposure laser light.

110 \* with 15 second thermal developing process it did protective layer of photosensitive material and that drum surface contacts (Furthermore, when this said angle is designated as 90 degrees, comparing unevenness was little, at same time sharpness etc acquired the satisfactory image unexpectedly. ) after that, making use of automated developing machine which possesses the heat drum.

At that occasion, 23 \*, in 50% RH it did exposure and development with room which moisture adjustment is done.

image which it acquires was measured due to densitometer , sensitivity (In comparison with unexposed part 1.0 inverse of ratio of exposure dose which gives high concentration ) and fog was appraised.

It showed sensitivity with relative value which designates sensitivity of the photosensitive material 101 as 100.

#### 【0280】

In same way as appraisal of [Appraisal of image storage property ] photographic performance 10 days under the storage condition A after leaving photosensitive material which does development furthermore 25 \*, after with 55% RH leaving under 7 day fluorescent lamp, you observed color, you appraised on basis of below-mentioned reference.

It showed this in Table 1.

#### 【0281】

It cut 46.3 cm<sup>2</sup> as [Measurement of solvent content in film ] film surface area, cut this finely in 5 mm extent and stored up in dedicated vial bottle and after closing airtight with septum and aluminum cap, it set to Hewlett-Packard Company Inc

カード社製ヘッドスペースサンプラーHP7694 型にセットした。

【0282】

ヘッドスペースサンプラーと接続したガスクロマトグラフィー(GC)は検出器として水素炎イオン化検出器(FID)を装着したヒューレット・パッカード社製 5971 型を使用した。

主な測定条件は下記のとおりである。

【0283】

ヘッドスペースサンプラー加熱条件:120°C、20分

(DB 00-912-2532 ) supplied head space sampler HP769 type 4.

【0282】

gas chromatography (GC ) which is connected with head space sampler used Hewlett-Packard Company Inc (DB 00-912-2532 ) supplied 5971 type which mounts hydrogen flame ionization detector (FID ) as detector.

Main measurement condition is below-mentioned sort.

【0283】

head space sampler heating condition:120 □、20 min

|  |                  |
|--|------------------|
| GC導入温度:150°C                                   |                  |
| GC introduction temperature:150 □              |                  |
| カラム:J&W社製 DB-624                               |                  |
| column:J&W supplied DB - 624                   |                  |
| 昇温:45°C、3分保持→100°C                             | (8°C／分)          |
| temperature rise:45 □、 3 min retention & 100 * | (8 *per minute ) |

定対象溶媒は MEK、メタノールとし、左記溶媒の各々ブタノールにて希釀された一定量を専用バイアル瓶に収納した後、上記と同様に測定じて得られたクロマトグラムのピーク面積を用いて作成した検量線を使用してフィルム試料中の溶媒含有量を得た。

【0284】

【表 1】

Fixed object solvent made MEK、methanol, after storing up constant amount which isdiluted with each butanol of following solvent in dedicated vial bottle, measuringin same way as description above, using measuring line which it drew upmaking use of peak area of chromatogram which it acquires acquired the solvent content in film sample.

【0284】

[Table 1]

| 感光<br>材料 | 感光性乳剤<br>分散液 | 有機銀塩               |                    | 有機<br>増感剤          | 画像安定剤         |        | 感度  | カブリ  | 画像<br>保存性 | 備 考 |
|----------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------|--------|-----|------|-----------|-----|
|          |              | 平均厚さ<br>( $\mu$ m) | 平均粒径<br>( $\mu$ m) |                    | 種類と添加量        | 種類と添加量 |     |      |           |     |
| 101      | 1            | 0.004              | 0.01               | なし                 | なし            | なし     | 100 | 0.35 | 1         | 比較例 |
| 102      | 1            | 0.004              | 0.01               | S-5 BI-4 (2500mg)  | I-1 (300mg)   | なし     | 140 | 0.38 | 2         | 比較例 |
| 103      | 2            | 0.02               | 0.08               | なし                 | なし            | なし     | 150 | 0.25 | 4         | 本発明 |
| 104      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-5                | なし            | なし     | 200 | 0.23 | 4         | 本発明 |
| 105      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-5 BI-4 (2500mg)  | なし            | なし     | 195 | 0.23 | 5         | 本発明 |
| 106      | 2            | 0.02               | 0.08               | なし BI-4 (2500mg)   | I-1 (300mg)   | なし     | 155 | 0.21 | 5         | 本発明 |
| 107      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-5 BI-4 (2500mg)  | I-1 (300mg)   | なし     | 230 | 0.20 | 5         | 本発明 |
| 108      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-15 BI-1 (1000mg) | I-18 (300mg)  | なし     | 220 | 0.21 | 5         | 本発明 |
| 109      | 3            | 0.02               | 0.3                | S-5 BI-4 (2500mg)  | I-1 (300mg)   | なし     | 210 | 0.23 | 5         | 本発明 |
| 110      | 4            | 0.15               | 0.8                | なし BI-4 (2500mg)   | I-1 (300mg)   | なし     | 90  | 0.35 | 2         | 比較例 |
| 111      | 4            | 0.15               | 0.8                | S-5 BI-4 (2500mg)  | I-1 (300mg)   | なし     | 160 | 0.37 | 1         | 比較例 |
| 112      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-15 4-41 (4500mg) | なし            | なし     | 180 | 0.23 | 1         | 本発明 |
| 113      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-15 4-41 (4500mg) | BI-4 (2500mg) | なし     | 185 | 0.21 | 1         | 本発明 |
| 114      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-1 4-41 (4500mg)  | BI-4 (2500mg) | なし     | 175 | 0.21 | 1         | 本発明 |

## 【0285】

なお、本実験で用いた感光材料試料が全て溶媒含有量が実質的にほぼ同一と見なせる量であり、写真性能に対する影響も実質的に相違がない領域内であった。

## 【0286】

表1から明らかなように、本発明に係る感光材料は、比較の感光材料に比べ、高感度でありながら、カブリが低く、未現像感光材料の経時保存性が優れているが、特に、カルコゲン原子を含有する有機増感剤を用いた系で感度に優れ、画像安定剤を用いた系で画像安定性に優れている。

## 【0287】

## 実施例 2

表2に記載の感光性乳剤分散液、カルコゲン原子を含有する増感剤、画像安定化剤、省銀化剤(添加は調液最後)を変化させて感光層塗布液の調製を行い、銀量を1.0g/m<sup>2</sup>にすること以外、実施例1と同様にして感光材料試料201~208を作製した。

評価の結果を表3に示す。

## 【0288】

## 【0285】

Furthermore, photosensitive material sample which is used with this experiment at the quantity which can consider all solvent content same almost substantially, it was inside domain which influence for photographic performance is not difference substantially.

## 【0286】

As been clear from Table 1, as for photosensitive material which relates to the this invention, in comparison with photosensitive material of comparison, with high sensitivity, the fog is low, storage property over time of undeveloped photosensitive material is superior, but especially, in system which uses organic sensitizer which contains chalcogen atom it is superior in sensitivity, in system which uses image stabilizer it is superior in image stability.

## 【0287】

## Working Example 2

sensitizer, image stabilizer, economical silver conversion agent (As for addition solution preparation end) which contains the photosensitive emulsion dispersion, chalcogen atom which is stated in Table 2 changing, it manufactured the photosensitive layer coating solution, it produced photosensitive material sample 201~208 other than thing which designates the silver amount as 1.0 g/m<sup>2</sup>, to similar to Working Example 1.

Result of appraisal is shown in Table 3.

## 【0288】

《カバリングパワーの測定》上記のように作製した感光材料の最高濃度を塗布銀量で割った値をカバリングパワーという。

感光材料 201 の値を 100 としたときの相対値を表 3 に示した。

【0289】

【表 2】

| 感光<br>材料 | 感光性乳剤<br>分散液 | 有機銀塩               |                    | 有機<br>増感剤         | 画像安定剤       |               | 省銀化剤          |
|----------|--------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|
|          |              | 平均厚さ<br>( $\mu$ m) | 平均粒径<br>( $\mu$ m) |                   | 種類と添加量      | 種類と添加量        |               |
| 201      | 1            | 0.004              | 0.01               | なし                | なし          | なし            | なし            |
| 202      | 1            | 0.004              | 0.01               | S-5 BI-4 (2500mg) | I-1 (300mg) | H-1-5 (440mg) |               |
| 203      | 2            | 0.02               | 0.08               | なし                | なし          | なし            | H-1-5 (440mg) |
| 204      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-5 BI-4 (2500mg) | I-1 (300mg) | H-1-5 (440mg) |               |
| 205      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-5 BI-4 (2500mg) | I-1 (300mg) | 16-1 (160mg)  |               |
| 206      | 2            | 0.02               | 0.08               | S-5 BI-4 (2500mg) | I-1 (300mg) | H-1-5 (220mg) | 16-1 (80mg)   |
| 207      | 4            | 0.15               | 0.8                | なし                | なし          | なし            | H-1-5 (440mg) |
| 208      | 4            | 0.15               | 0.8                | S-5 BI-4 (2500mg) | I-1 (300mg) | H-1-5 (440mg) |               |

【0290】

【表 3】

| 感光材料 | 感度  | カブリ  | 画像画像保存性 | カバリングパワー | 備考  |
|------|-----|------|---------|----------|-----|
| 201  | 100 | 0.34 | 1       | 100      | 比較例 |
| 202  | 140 | 0.35 | 2       | 110      | 比較例 |
| 203  | 160 | 0.23 | 4       | 200      | 本発明 |
| 204  | 230 | 0.20 | 5       | 230      | 本発明 |
| 205  | 200 | 0.22 | 4       | 220      | 本発明 |
| 206  | 220 | 0.20 | 5       | 220      | 本発明 |
| 207  | 95  | 0.37 | 2       | 130      | 比較例 |
| 208  | 160 | 0.36 | 1       | 100      | 比較例 |

【0291】

表 2、3 から明らかなように、本発明に係る感光材料は、比較の感光材料に比べ、高感度でありながら、カブリが低く、未現像感光材料の経時保存性が優れているが、特に、省銀化剤を用いた系でカバリングパワーが向上している。

【0292】

【発明の効果】

高感度、高カバリングパワーでありながら、熱現

As in [Measurement of covering power] description above value which divides maximum concentration of the photosensitive material which is produced with coated silver amount is called covering power.

When designating value of photosensitive material 201 as 100, relative value was shown in Table 3.

【0289】

【Table 2】

【0290】

【Table 3】

【0291】

As been clear from Table 2, 3, as for photosensitive material which relates to the this invention, in comparison with photosensitive material of comparison, with high sensitivity, the fog is low, storage property over time of undeveloped photosensitive material is superior, but especially, the covering power has improved with system which uses economical silver conversion agent.

【0292】

【Effects of the Invention】

With high sensitivity, high covering power,

像後における銀画像の安定性に優れた熱現像  
感光材料、画像記録方法及び画像形成方法を  
提供することができる。

photothermographic material、image recording method and  
image formation method of being superior in stability of silver  
image in after thermal developing can be offered.